

SÉRIE A, N° 1863

N° D'ORDRE :

2731

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri BELLIOU

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'INVERSION ET DE
LA SOLARISATION PHOTOGRAPHIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1939 devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN. . . .	Président.
COTTON. . . .	} Examinateurs.
F. PERRIN. . . .	

PARIS
LES ÉDITIONS RATIONALISTES

CH. RIEDER
54, RUE DE SEINE 54
1939

SÉRIE A, N° 1863

N° D'ORDRE :

2731

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Henri BELLLOT

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'INVERSION ET DE
LA SOLARISATION PHOTOGRAPHIQUES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1939 devant la Commission d'examen

MM. J. PERRIN. . . . *Président.*

COTTON.

F. PERRIN. } *Examineurs.*

PARIS

LES ÉDITIONS RATIONALISTES

CH. RIEDER

54, RUE DE SEINE 54

1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires...



H. LEBESGUE.
 Émile PICARD.
 Léon BRILLOUIN.
 GUILLET.
 PÉCHARD.
 FREUNDLER.
 AUGER.
 BLAISE.

DANGEARD.
 LESPIEAU.
 MARCHIS.
 VESSIOT.
 PORTIER.
 MOLLIARD.
 LAPICQUE.
 G. BERTRAND.

H. ABRAHAM.
 Charles FABRY.
 Léon BERTRAND.
 P. WINTREBERT.
 O. DUBOSCQ.
 BOHN.
 E. RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	PRENANT.....	T Anatomie et histologie comparées.
M. GUICHARD.....	T	Analyses et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	GARNIER.....	T Mathématiques génér.
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et mécan. céleste.	PÈRES.....	Mécanique théorique des fluides.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY...	T	Pétrographie.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
N.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronaut.
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
Eugène BLOCH.....	T	Physique	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT.....	T	Physique théorique et physique céleste.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	CROZE.....	Recherches physiques
A. DEBIERNE.....	T	Physique générale et radioactivité.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	LANQUINE.....	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
L. DUNOYER.....	T	Optique appliquée.	VALIRON.....	Mathématiques génér.
A. GUILLIERMOND..	T	Botanique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER.....	T	Chimie biologique.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
ROBERT-LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
F. PICARD.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	VAVON.....	Chimie organique.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS.....	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	AUBEL.....	Chimie biologique.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	Jacques BOURCART..	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON.....	T	Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE..	Physique générale et Radioactivité.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.).
H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
			GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
			PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
			BOULIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FEMME

A MES FILS

A MON MAITRE

MONSIEUR JEAN PERRIN

Membre de l'Institut
Prix Nobel

*En témoignage de reconnaissance
et de respectueuse affection.*

INTRODUCTION

Lorsqu'on fait agir successivement sur une plaque photographique une radiation lumineuse de fréquence convenable, un révélateur et un fixateur, les régions qui ont subi l'action de la lumière sont en général d'autant plus opaques qu'elles ont été soumises à une action plus intense ou plus prolongée du rayonnement. Nous dirons qu'il y a inversion quand une région qui a reçu une plus grande quantité d'énergie lumineuse qu'une autre est moins opaque que celle-ci, après développement et fixage, au lieu de l'être davantage.

L'inversion photographique paraît avoir été étudiée pour la première fois par Edmond BECQUEREL (1) (1868), qui en fait remonter la première observation à HERSCHELL (1839). De nombreuses études sur ce phénomène ont été publiées depuis, notamment par MM. WATERHOUSE (1875), LUPPO CRAMER (1905),

(1) Edmond BECQUEREL. — *La lumière, ses causes et ses effets* (t. II p. 91), 1868.

VILLARD (1905), MILLOCHAU (1906), BANCROFT (1913),
TERENIN (1924), HANS ARENS (1925).

Nous discuterons plus loin les conclusions de ces travaux et les multiples interprétations qui en ont été déduites. Nous en retiendrons seulement, pour le moment, que l'inversion photographique peut être obtenue au moins de trois façons différentes :

- 1^o par une surexposition considérable,
- 2^o par l'action de certaines radiations rouges et infrarouges sur une plaque préalablement voilée,
- 3^o par l'action de la chaleur.

Il est raisonnable de penser que ces trois moyens peuvent se traduire par des apparences semblables tout en ayant des modes d'action différents. Nos recherches auront donc comme premier objectif de préciser les caractères distinctifs des différents modes d'inversion. Pour simplifier l'exposé, nous désignerons par *solarisation* l'inversion par surexposition ; c'est en effet le terme par lequel on désigne habituellement ce phénomène.

Nous essaierons ensuite de dégager du résultat des expériences, une explication cohérente de la formation de l'image latente et de l'ensemble des propriétés des plaques photographiques.

L'exposé de ces recherches a été divisé en cinq parties :

- 1^o *Expériences préliminaires* mettant en évidence les propriétés caractéristiques des différents modes d'inversion ;

- 2^o *Interprétation théorique* de ces expériences ;

3^o *Expériences de confirmation* déduites de la théorie proposée ;

4^o *Essai de représentation mathématique* traduisant l'interprétation théorique ;

5^o *Extension possible de la théorie* à d'autres phénomènes photographiques.

PREMIÈRE PARTIE

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

1. **Production d'un cliché inversé.** — La méthode qui a été employée s'inspire de celle qui a été décrite par WATERHOUSE (1).

A l'aide d'un spectographe Adam Hilger à optique de verre, nous formons sur une plaque photographique l'image du spectre continu du cratère positif d'un arc au charbon alimenté par un courant de 5 ampères. L'appareil permet de faire tenir sur la même plaque de format 82×107 , 7 clichés suffisamment hauts et espacés pour qu'on puisse effectuer facilement des mesures photométriques. Les temps de pose sont échelonnés en progression géométrique de 32 secondes = 2^5 sec. à 34 min., 8 sec. = 2^{11} secondes.

Avec les plaques très sensibles du commerce, telles

(1) WATERHOUSE. — *Proc. of London*, t. XXIV (1875), p. 186.

(2) Voir fig. 2 une reproduction du négatif posé 34 min. 8 sec. (A) et la courbe d'opacité correspondante.

que les plaques Lumière « étiquette bleue » ou « étiquette violette » ou « Opta » on observe une inversion dès la pose de 32 sec. dans le bleu. L'inversion faible d'abord, et limitée à une portion étroite du spectre, s'intensifie et s'étale à mesure que le temps de pose croît. Pour des plaques plus lentes telles que les plaques diapositives « chloro-bromure Lumière » ou « lactate Guilleminot », elle n'est visible que sur les spectres posés le plus longtemps.

On peut vérifier photométriquement que cette inversion est maximum pour la même longueur d'onde sur tous les spectres d'une même plaque. Cette inversion est provoquée par une surexposition : c'est une *solarisation*.

Un examen attentif du cliché permet, en outre, d'observer pour les temps de pose les plus élevés et dans la région correspondant au rouge extrême, une autre inversion, beaucoup plus faible, par rapport au voile accidentel du fond de la plaque, produit par la lumière de plus courte longueur d'onde diffusée. On a ainsi, sur la même plaque, une série de photographies inversées en deux régions, l'une par surexposition, l'autre par action de la lumière rouge et infrarouge sur un voile préalable.

2. Repérage des longueurs d'onde. — Pour repérer les longueurs d'onde correspondant aux zones d'inversion, il suffit d'étalonner préalablement le spectrographe. Les raies du cyanogène, que l'on observe dans le spectre de l'arc au charbon, permettent ensuite

de situer immédiatement les photographies du spectre sur la courbe d'étalonnage.

Le repérage est facile de l'ultraviolet au rouge, en photographiant sur la même plaque les spectres du charbon et du mercure, ou du fer. En employant pour ce repérage une plaque panchromatique, on a pu tracer la courbe de dispersion jusqu'à la longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu},65$.

Pour aller plus loin, on a d'abord extrapolé la courbe de dispersion en fonction de $\frac{1}{\lambda^2}$ (qui est très peu différente d'une droite) jusqu'à $\lambda = 1^{\mu}$. On a ensuite contrôlé et corrigé l'extrapolation en utilisant les propriétés d'inversion (qui seront étudiées plus loin) des radiations rouges et infrarouges, en photographiant les plus intenses des raies des métaux alcalins et alcalino-terreux dans cette partie du spectre, à l'aide d'un arc au charbon dont l'électrode positive était creusée et garnie d'un sel du métal étudié. Avec un temps de pose de 30 min. on a pu ainsi repérer les raies :

0,813 du lithium,
0,816 du sodium,
0,715 et 0,854 du calcium,
0,876 du césium.

3. Distinction entre les deux zones inversées. — Pour distinguer commodément les deux zones d'inversion, il est nécessaire de modifier légèrement l'expérience qui a été décrite plus haut.

Au lieu de compter sur la lumière de courte longueur d'onde diffusée dans l'appareil, pour produire le voile préalable par rapport auquel les radiations rouges donneront une inversion, ce voile préalable a été réalisé en exposant la plaque pendant 8 secondes à 2 mètres d'une lampe à incandescence de 50 bougies ; pour réduire considérablement l'intervention de la lumière diffusée on supprime les radiations de courte longueur d'onde qui sont les plus actives, en filtrant la lumière de l'arc à travers une cuve renfermant une solution saturée d'acide picrique dans l'eau, sous une épaisseur de 6 centimètres.

Ces précautions permettent d'observer, avec une netteté sensiblement accrue, les deux régions d'inversion. Avec une plaque sensible (Lumière étiquette violette) et une fente du collimateur du spectographe de 1 millimètre de large, une pose de 30 minutes donne de bons résultats.

La région solarisée commence à $0^{\mu},50$ limite de transparence de l'acide picrique et s'étend jusqu'à $0^{\mu},63$; la région inversée par la lumière rouge ou infrarouge s'étend entre $0^{\mu},71$ et $0^{\mu},95$. Ces nombres ne doivent être considérés que comme des indications ; les zones du spectre ne sont pas séparées par des bords nets, mais sont dégradées régulièrement ; elles ne sont d'ailleurs définies que par rapport au fond voilé uniformément.

4. Matériel photographique. — Cette dernière expérience a été réalisée avec une plaque Lumière à

étiquette violette enduite au dos d'un verni anti halo.

Parmi les nombreuses sortes de plaques photographiques de toutes marques qui se trouvent dans le commerce, ce choix avait été inspiré par les considérations suivantes : 1^o éliminer toutes celles qui renfermaient des sensibilisateurs chromatiques (plaques orthochromatiques et panchromatiques) ; 2^o choisir parmi les autres une plaque rapide, de manière à abréger autant que possible la durée des opérations.

Dans tout ce qui suivra et sauf lorsque le contraire sera spécifié, les expériences seront toujours réalisées sur des plaques Lumière, étiquette violette avec enduit anti halo.

Pour le développement des plaques, deux révélateurs ont été utilisés. Lorsqu'on se proposait seulement des études qualitatives, on a utilisé un révélateur à l'hydroquinone accentuant les contrastes. Lorsqu'on se proposait au contraire de faire des comparaisons photométriques, on utilisait le révélateur à la métoquinone qui a été proposé comme révélateur standard par MM. A. et L. LUMIÈRE et A. SEYEWETS, et pour lequel ces auteurs ont donné les temps de développement normal en fonction de la température (1).

D'ailleurs, afin d'éliminer toute variation dans la composition des plaques ou du révélateur, ou dans les circonstances du développement, les expériences ont été montées, chaque fois que cela a été possible,

(1) Quatrième congrès international de photographie, Paris, 1925.

de telle manière que toutes les impressions à comparer fussent portées par la même plaque. Quand il a été nécessaire de comparer entre elles des plaques différentes, elles ont été prises dans le même paquet et manipulée de façon comparable.

5. Première différence entre la Solarisation et l'Inversion.
— P. VILLARD a montré (1) que l'inversion produite par la lumière rouge ou infrarouge sur une plaque préalablement voilée est une régénération partielle de la substance sensible ; on peut réimpressionner en lumière blanche la plaque inversée, puis l'inverser à nouveau et ainsi de suite plusieurs fois, la sensibilité allant cependant en diminuant à chaque fois. Il paraît *a priori* impossible d'admettre qu'il en soit de même d'une plaque solarisée. Comparons en effet, par la pensée, les états de deux régions d'une même plaque qui donneraient le même noircissement au développement, l'une avant la solarisation et l'autre après ; si le second état était simplement le retour au premier, on ne comprendrait pas pourquoi un même accroissement du temps de pose sous l'action de la même lumière augmenterait le noircissement de la plaque dans le premier cas et le diminuerait dans le second.

Une expérience simple permet de mettre en évidence la différence qui existe entre les deux zones d'inversion à ce point de vue.

(1) VILLARD. — Action chimique de la lumière, *Journal de physique*, 1905, p. 619.

La région a d'une plaque est voilée uniformément en lumière blanche (fig. 1), puis reçoit pendant une 1/2 heure l'image de la partie du spectre filtré par une solution d'acide picrique ; enfin, on voile uniformément une bande étroite ee' , parallèle au spectre et le recouvrant sur une partie de sa hauteur ; les voiles réalisés en a et ee' sont obtenus avec la même source dans les mêmes conditions (8 secondes à 2 mètres d'une lampe de 50 bougies).

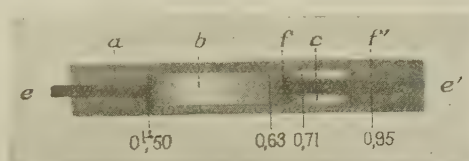


Fig. 1. — Distinction entre les spectres inversés et solarisés.

Après développement, on constate que le spectre a solarisé la région b (de 0^u,50 à 0^u,63) et inversé la région c (de 0^u,71 à 0^u,95) comme il a été indiqué ci-dessus. Mais le second voile ee' a réimpressionné la région inversée c suivant ff' , sans modifier la région b solarisée.

La mesure des densités photographiques moyennes des différentes régions de la plaque a donné les valeurs suivantes :

voile préalable	a : 1,12
région solarisée	b : 0,75
région inversée	c : 0,58
nouvelle impression ff'	: 0,94

La région ff' réimpressionnée, est moins dense que

le voile primitif, ce qui montre l'abaissement de la sensibilité.

L'action des radiations rouges et infrarouges inverse donc non seulement l'aspect final de la plaque, mais aussi l'évolution de l'image latente. Nous lui réserverons donc dorénavant le nom d'*inversion* (1) pour la distinguer de la solarisation.

6. **Seconde différence entre la Solarisation et l'Inversion.**
— Réalisons trois par trois des clichés reproduisant les expériences décrites dans les paragraphes précédents. Les trois clichés correspondant à une même expérience seront réalisés dans des conditions identiques sur des plaques (Lumière étiquette violette) prises dans le même paquet. L'une seulement des trois plaques correspondant à la même expérience est développée, la seconde est fixée sans développement et la troisième est laissée telle quelle. On compare la première, soit à la troisième à la lumière rouge, soit à la seconde examinée par réflexion à la lumière ordinaire. On constate alors que, sur les deux premiers clichés, des régions noircies directement par la lumière correspondent aux régions solarisées sur le cliché développé. Aucun phénomène analogue n'accompagne l'inversion par le rouge et l'infrarouge.

Une seconde différence apparaît donc entre la solarisation qui est accompagnée d'un noircissement direct, et l'inversion qui ne présente pas la même propriété.

(1) On appelle fréquemment aussi ce phénomène « l'effet Herschell » du nom du savant qui l'a signalé le premier.

7. **Étude du noircissement direct.** — Des mesures photométriques ont permis de contrôler la correspondance exacte du noircissement direct et de la solarisation.

On a répété sur trois plaques identiques l'expérience décrite au § 1, c'est-à-dire des clichés du spectre de l'arc au charbon dont les temps de pose sont échelonnés en progression géométrique de 32 secondes = 2^5 secondes à 34 minutes 8 secondes = 2^{11} secondes. L'un des clichés a été développé et fixé, le second fixé sans développement, le troisième fixé sans développement, puis renforcé à l'iodomercurate de potassium. Les trois clichés correspondant au temps de pose le plus élevé ont été enregistrés au microphotomètre LAMBERT et CHALONGE (1) qui a donné les courbes d'opacité I, II et III de la figure 2. On constate :

1^o La correspondance des groupes de raies de $0\mu,416$ à $0\mu,422$ et de $0\mu,385$ à $0\mu,388$ (raies dites de cyanogène) sombres sur fond clair sur les clichés non développés (courbes II et III) et claires sur fond sombre sur le cliché développé (courbe I) (2).

2^o La correspondance du maximum de solarisation et des maxima de noircissement direct pour la longueur d'onde $0\mu, 476$.

(1) Voir description et fonctionnement de cet appareil aux C. R., 1925, t. CLXXX, p. 924.

(2) Par contre, le noircissement direct correspondant à la raie $0\mu,358$ correspond à une raie qui n'est pas encore solarisée sur le cliché développé. Cette exception n'est qu'apparente comme nous le montrerons plus loin (§ 22).

On peut aussi tracer les courbes de variation des densités pour une longueur d'onde donnée en fonction du temps de pose. On a choisi la longueur d'onde

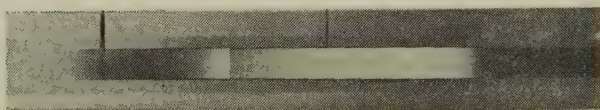
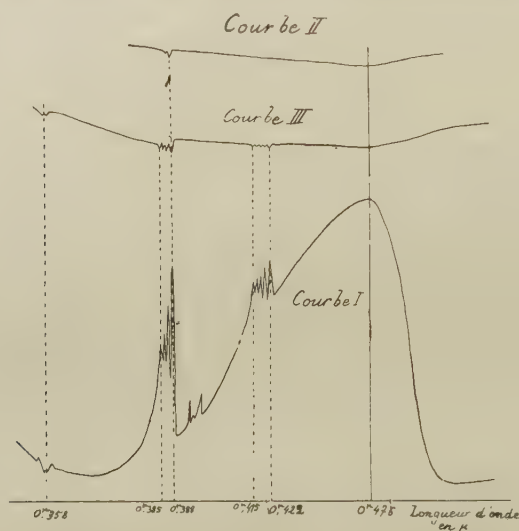


Fig. 2. — Correspondance du noircissement direct et de la solarisation.

Courbe I. — Cliché développé.

Courbe II. — Cliché fixé sans développement.

Courbe III. — Cliché fixé sans développement puis renforcé à l'iodo-mercure de potassium.

En dessous, reproduction du cliché développé.

correspondante au maximum de solarisation ($0^{\mu}, 476$).

Sur la plaque développée, les densités ont été mesurées avec le microphotomètre FABRY et BUISSON,

ce qui a permis de tracer la courbe A de la figure 3. Elle est constamment décroissante.

Les densités du noircissement direct sont extrêmement faibles. Pour les mesurer on a enregistré la plaque fixée sans développement, au microphoto-

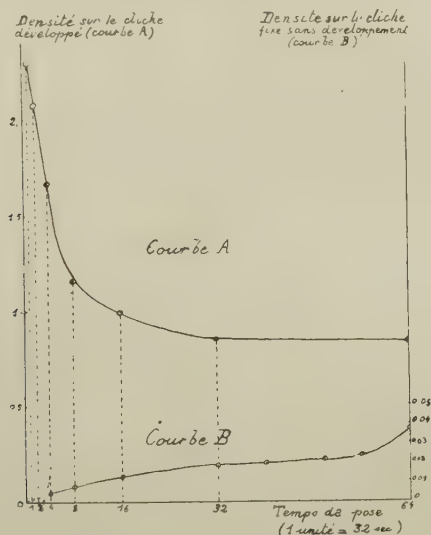


Fig. 3. — Courbes du noircissement direct (B) et de la solarisation (A).
L'échelle des densités pour la courbe B est dix fois plus grande que pour la courbe A.

mètre LAMBERT et CHALONGE, perpendiculairement à la direction des spectres, pour la longueur d'onde $0\ \mu, 476$.

Le fond de la plaque donne une droite horizontale dans laquelle chaque spectre produit une encoche ; de la hauteur de chaque encoche, on peut déduire la différence de densité avec le fond, ce qui permet de tracer la courbe B, tout au moins pour les temps de

pose les plus élevés (à partir de 2 minutes 8 secondes). On obtient une courbe constamment croissante.

8. **Maximum de solarisation.** — Les expériences qui précèdent révèlent l'existence d'un maximum très net de la solarisation. Dans les conditions de nos expériences, ce maximum s'observe par la longueur d'onde $0^{\mu},476$.

L'existence de ce maximum peut être interprétée comme la manifestation d'une sensibilité plus grande de la plaque pour une certaine longueur d'onde. Il faut toutefois tenir compte de ce que l'énergie lumineuse augmente, et la dispersion diminue quand on se déplace du violet vers le rouge. La position du maximum de solarisation, qui ne varie pas avec le temps de pose lorsque la source reste constante, varie pour le même temps de pose lorsqu'on change la nature ou le mode de fonctionnement de la source. Ainsi tandis qu'avec l'arc électrique on a obtenu ce maximum pour la longueur d'onde $0^{\mu},476$, une lampe à incandescence, dans deux circonstances différentes l'a donné pour les longueurs d'onde $0^{\mu},448$ et $0^{\mu},462$. Enfin, on sait que pour les temps de pose normaux, l'impression photographique est aussi maximum pour une certaine longueur d'onde.

La détermination exacte des longueurs d'onde des deux maxima ne pourrait être faite qu'à l'aide du spectre normal d'une source pour laquelle on connaîtrait exactement la répartition de l'énergie en fonction de la longueur d'onde.

A défaut il est facile de voir si les deux maxima existent et si leurs longueurs d'onde sont confondues ou distinctes ; et, dans le second cas, quelle est la plus grande. Il suffit pour cela de réaliser, sur une même plaque, les clichés suivants :

1^o Sur une portion vierge, un cliché non solarisé posé pendant un temps extrêmement court.

2^o Chevauchant sur une région préalablement solarisée de façon uniforme et une région vierge, un cliché, posé pendant une demi-heure, du spectre de l'arc au charbon.

La solarisation préalable a été obtenue en exposant la plaque pendant une minute à 50 centimètres d'une lampe à incandescence de 50 bougies. Si le maximum de solarisation précédemment observé ne dépend que de la répartition de l'énergie dans le spectre, il sera simplement étalé par la solarisation préalable. Si, au contraire, une longueur d'onde possède la propriété d'être particulièrement active pour produire la solarisation, le maximum sera déplacé vers les longueurs d'onde les plus capables de solariser.

C'est cette dernière hypothèse qui se trouve vérifiée lorsqu'on compare les enregistrements photométriques, au microphotomètre LAMBERT et CHALONGE, des deux clichés solarisés : le maximum de solarisation est déplacé de $0^{\mu},473$ à $0^{\mu},470$ par la solarisation préalable.

Quant au cliché non solarisé, son maximum cor-

respond à une longueur d'onde supérieure encore, $0^{\mu},475$.

La figure 4 reproduit les courbes d'enregistrement.

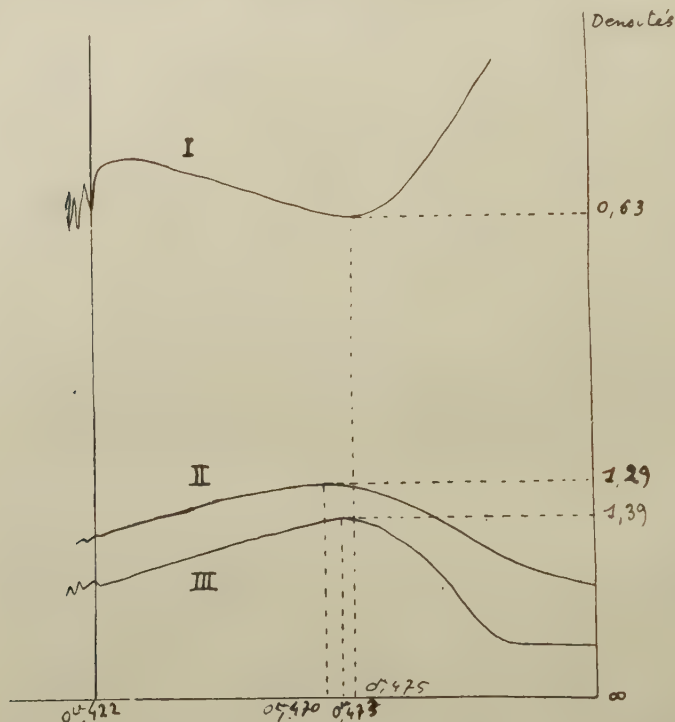


Fig. 4. — Comparaison des maxima d'impression et de solarisation.

Courbe I. — Cliché non solarisé.

Courbe II. — Cliché solarisé sur fond solarisé au préalable.

Courbe III. — Cliché solarisé sur fond vierge.

Nous pouvons donc déduire de ces expériences la conclusion suivante : *Le noircissement pour les temps de pose normaux et la solarisation sont maxima pour deux longueurs d'onde voisines mais distinctes, la première étant plus grande que la seconde.*

9. **Propriétés photographiques des radiations rouges et infrarouges.** — Dans les expériences décrites plus haut, les radiations de longueur d'onde supérieure à environ $0^{\mu},70$ se sont manifestées comme ayant la propriété de régénérer partiellement une plaque photographique voilée. On peut se poser quelques autres questions à leur sujet :

1^o Quelle serait leur action sur une plaque vierge ?

2^o Que se passerait-il si le voile suivait l'action des radiations rouges au lieu de la précéder ?

3^o Que donneraient ces radiations si elles agissaient sur une plaque solarisée ?

4^o Comment l'inversion est-elle modifiée par des changements apportés dans la façon de produire le voile préalable ?

Certaines de ces questions ont déjà fait l'objet d'expériences qualitatives. Nous signalerons en particulier les travaux de MM. P. VILLARD (1) et GARGAM DE MONCETZ (2).

Nos recherches ont abouti à des conclusions analogues, et les ont précisées par des mesures.

10. **Action sur une plaque vierge et interversion du voile et de l'impression.** — Une même expérience permet de répondre aux deux premières des questions posées précédemment. Sur une plaque vierge, on forme successivement deux fois, pendant une demi-heure, l'image du spectre de l'arc au charbon filtré par un

(1) *Journal de Physique*, 4^e série (6), 1907, p. 445.

(2) *Comptes rendus*, t. CLXXXIV, 1927, p. 284.

bon verre rouge à l'oxyde cuivreux. Le filtrage par une solution d'acide picrique est insuffisant pour cette expérience, au cours de laquelle la plaque doit être totalement préservée de tout voile parasite par les radiations de courte longueur d'onde.

La plaque est uniformément voilée ensuite, sur une partie de sa surface, comprenant une seule des deux images précédentes. Enfin, on photographie une troisième fois le spectre défini plus haut sur la partie qui a été voilée. On a ainsi une photo du spectre rouge et infrarouge dans les trois conditions suivantes : sur une plaque vierge (I), suivi de voile (II) et sur plaque voilée (III).

Après développement de la plaque, les trois spectres sont enregistrés au microphotomètre LAMBERT et CHALONGE, les densités des points remarquables étant mesurés d'autre part au microphotomètre FABRY et BUISSON.

L'ensemble des résultats est reproduit sur la figure 5.

Les limites du spectre sont $0^{\mu},58$ et 1^{μ} .

Les spectres I et II ne sont pas inversés, mais s'étendent bien au delà de la limite d'inversion sur le spectre III, qui est $0^{\mu},71$. En outre, la densité maximum du cliché I (2, 56) est notablement supérieure à celle des deux autres (2, 22 et 2,24).

11. Action sur une plaque solarisée. — Pour cette expérience nous utiliserons à nouveau le spectre filtré par une solution d'acide picrique que l'on recevra sur

une portion de plaque photographique qui chevauche sur une région préalablement voilée et une région préalablement solarisée ; on constate que l'extrémité

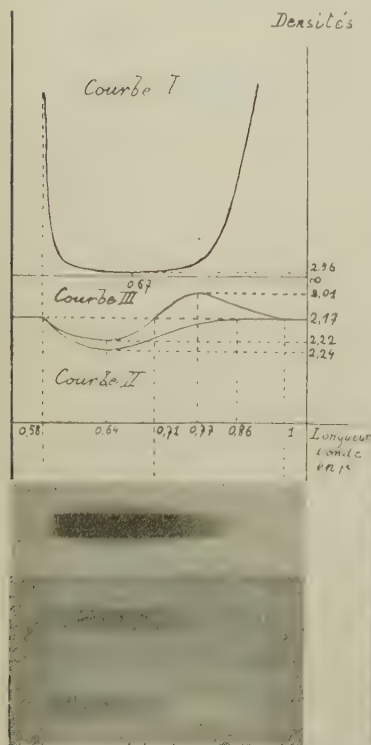


Fig. 5.
Action de la lumière rouge et infrarouge.
I. — Sur une plaque vierge.
II. — Suivie d'un voile.
III. — Sur une plaque voilée.

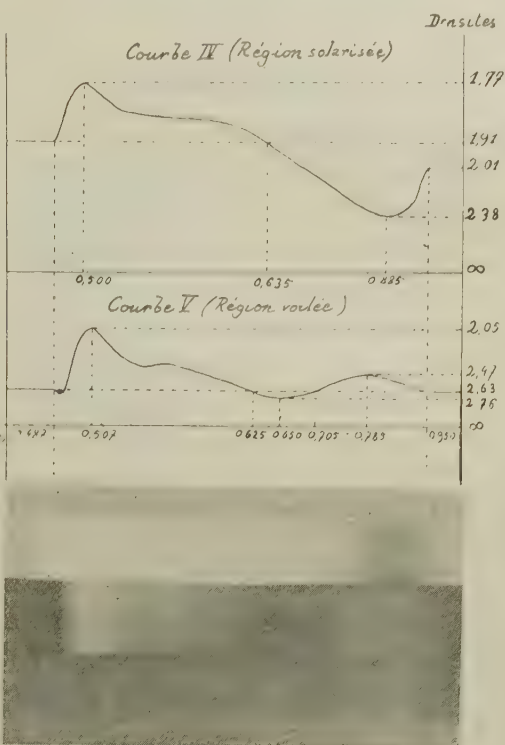


Fig. 6.
Action des radiations rouges et infrarouges sur une plaque solarisée.

infrarouge du spectre, qui inverse la région voilée, impressionne la région solarisée. Vers les courtes

longueurs d'onde, au contraire, la solarisation préalable est augmentée. La figure 5 reproduit les deux parties (IV et V) du cliché obtenu et les courbes d'opacité correspondantes.

12. **Limite d'inversion.** — Dans trois expériences décrites plus haut, la limite de l'inversion par les radiations rouges correspondait aux longueurs d'onde $0^{\mu},71$ — $0^{\mu},71$ — et $0^{\mu},705$ respectivement, c'est-à-dire que cette limite était presque exactement la même dans les trois cas. Dans les trois expériences, le voile préalable avait été obtenu dans des conditions aussi comparables que possible ; les radiations rouges et infrarouges étaient produites par l'arc au charbon, filtré par l'acide picrique dans la première et la troisième expérience, par un verre rouge à l'oxyde cuivreux dans la seconde.

La limite observée dépend-elle de certaines conditions d'expérience, et lesquelles ? Pour répondre à cette question, nous avons fait varier fortement, mais séparément les conditions suivantes :

Densité du voile préalable.

Temps de pose pendant l'inversion.

Nature du révélateur.

Durée du développement.

Pour faire varier la densité du voile préalable, un écran auxiliaire a été préparé en voilant, l'une très légèrement et l'autre très fortement, deux moitiés d'une plaque photographique. Après développement, les deux moitiés avaient les densités 0,25 et 2,7 res-

pectivement. La différence $2,7 \text{ moins } 0,25 = 2,45 = \log 283$. Les intensités lumineuses qui traversent les deux parties de cet écran sont donc entre elles comme les nombres 283 et 1. En collant une bande étroite de papier noir, sur la limite des deux régions voilées on a réalisé une troisième région totalement opaque. Et, en voilant les plaques destinées aux expériences

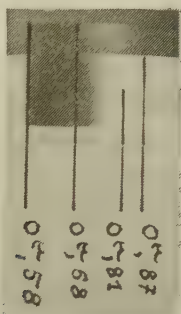


Fig. 7.

Variation de la limite d'inversion
avec la densité du voile préalable.

derrière l'écran ainsi préparé, on peut réaliser sur une même plaque trois régions : l'une vierge, l'autre voilée légèrement, la troisième voilée fortement ; ces trois régions étant assez voisines pour qu'un même spectre, suffisamment haut chevauche sur les trois régions.

L'expérience a été répétée un grand nombre de fois en faisant varier les conditions une par une :
1^o temps de pose du spectre produisant l'inversion (arc au charbon derrière un verre rouge à l'oxyde cuivreux) variant de 30 minutes à 1 heure ;

2^o Durée de développement variant aussi du simple au double ;

3^o Développement effectué avec différents révélateurs (métoquinone, hydroquinone, oxalate ferroso potassique).

Ces conditions modifient plus ou moins l'intensité des contrastes entre les régions inversées et les voiles, mais n'en changent pas les longueurs d'onde limites.
Sur toutes les plaques :

1^o La limite du spectre infrarouge sur la région vierge est $0^{\mu},87$;

2^o L'inversion commence à $0^{\mu},81$ sur la région faiblement voilée ;

3^o L'inversion commence à $0^{\mu},68$ sur la région fortement voilée.

Le début de l'inversion est donc d'autant plus reculé vers les grandes longueurs d'onde que le voile préalable est plus faible. Quand ce voile est nul, l'inversion n'existe plus.

13. Voile préalable en lumière bleue ou rouge. — Il est encore une condition des expériences précédentes que l'on peut faire varier, c'est la nature de la lumière employée pour former le voile préalable. Nous avons jusqu'alors produit ce voile avec de la lumière blanche. En interposant entre la lampe et la plaque une cuve renfermant une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, on remplace la lumière blanche par de la lumière bleue. Nous avons vu aussi que les radiations rouges, réputées pour être sans action sur les plaques photo-

graphiques, les impressionnent si on augmente considérablement le temps de pose ; on peut donc aussi réaliser le voile en lumière rouge.

En impressionnant une plaque photographique suivant trois régions avec les trois sortes de lumières (blanche, bleue et rouge) derrière un coin photométrique, et après quelques tâtonnements, on a pu déterminer les conditions à remplir pour que les trois voiles aient la même densité :

4 secondes à 2 mètres d'une lampe de 50 bougies, (blanc) ;

7 secondes à 2 mètres d'une lampe de 50 bougies derrière une cuve de sulfate de cuivre ammoniacal (bleu) ;

20 minutes à 30 centimètres d'une lampe de 200 bougies, derrière un verre à l'oxyde cuivreux (rouge).

Ces conditions ont été utilisées pour refaire la série d'expériences décrites au paragraphe précédent, les plaques étant voilées en lumière bleue, puis en lumière rouge. Les résultats relatifs à la limite d'inversion ont été les mêmes : cette limite ne dépend donc pas non plus de la *nature* de la lumière qui a produit le voile préalable.

La seule différence observée porte sur l'intensité de l'inversion : elle est notablement plus faible sur le voile obtenu en lumière rouge que sur les autres.

14. Effets antagonistes des radiations rouges et infra-rouges. — Pour préciser les propriétés des radiations

rouges et infrarouges, en ce qui concerne l'inversion des plaques voilées et l'impression des plaques vierges, on peut réaliser l'expérience suivante :

On photographie le spectre de l'arc au charbon filtré par un verre rouge à l'oxyde cuivreux, pendant 4 minutes, la fente du spectroscope était aussi haute que possible. Puis on déplace le spectre parallèlement à lui-même, environ du tiers de sa hauteur, en même temps qu'on fait tourner légèrement le prisme, de manière à remplacer, en chaque point, une radiation par une autre de longueur d'onde un peu plus grande, pour inverser par la seconde l'impression obtenue par la première (temps de pose : 30 minutes).

Après développement on observe l'inversion prévue et on peut noter la correspondance des radiations qui ont produit des effets antagonistes. Exemples :

la radiation $0^{\mu},93$ inverse l'impression produite par la radiation $0^{\mu},84$;

la radiation $0^{\mu},84$ inverse l'impression produite par la radiation $0^{\mu},76$;

la radiation $0^{\mu},76$ inverse l'impression produite par la radiation $0^{\mu},70$;

la radiation $0^{\mu},70$ inverse l'impression produite par la radiation $0^{\mu},65$.

15. **Réimpression après inversion.** — Après avoir recommencé sur une autre plaque les deux opérations de l'expérience précédente, on peut replacer le prisme dans sa position initiale en déplaçant encore le spectre,

parallèlement à lui-même, dans le même sens que précédemment et environ du tiers de sa hauteur. En posant à nouveau pendant 4 minutes on réimpressionne les régions inversées, dans les mêmes conditions qu'on les avait préalablement impressionnées.

C'est la même expérience que celle du § 5, sauf que le voile préalable et la réimpression sont ici réalisés

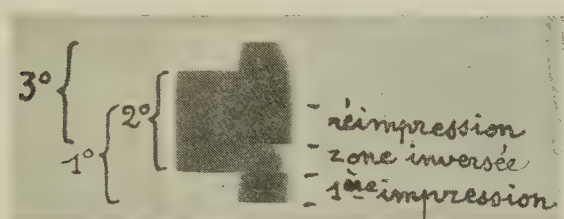


Fig. 8.

Inversion et réimpression d'une plaque impressionnée en lumière rouge ou infrarouge.

en chaque point par une longueur d'onde déterminée du spectre infrarouge, au lieu de l'être par la lumière blanche.

L'aspect du résultat est le même, mais les mesures photométriques révèlent une autre différence : la réimpression donne une densité finale dépassant la densité initiale, comme si l'inversion après impression en lumière rouge restituait, sinon toute la sensibilité de la plaque, du moins une plus grande part qu'à la plaque voilée préalablement en lumière blanche.

En réunissant cette observation à celle du § 13, on en conclut qu'un voile en lumière rouge est plus difficile à inverser qu'un voile en lumière blanche,

mais que l'inversion lui restitue plus complètement sa sensibilité.

16. **Inversion par la chaleur.** — Plusieurs auteurs ont observé qu'on pouvait faire disparaître partiellement l'image latente photographique en maintenant une plaque impressionnée pendant un temps suffisant à une température convenable.

S. ALLEN (1) a signalé, d'après BAEKELAND, des expériences au cours desquelles un résultat appréciable est obtenu au bout de trois jours à la température de 50°.

W. D. BANCROFT (2) a obtenu le même résultat avec des plaques, des films et des papiers photographiques.

Nous avons répété ces expériences afin de comparer leurs résultats avec l'inversion par les radiations rouges et infrarouges.

Deux plaques identiques (plaques Lumière, étiquette violette) sont exposées en même temps à la même source de lumière, une partie de chacune d'elles étant protégée par un cache noir. L'une de ces plaques, enfermée dans une boîte métallique opaque, est ensuite portée dans une étuve et maintenue à une température aussi constante que possible pendant un temps déterminé.

Après retour de la plaque chauffée à la température ordinaire, les deux plaques sont impressionnées

(1) S. ALLEN. — *Photo electricity*, p. 209.

(2) W. D. BANCROFT. — *Journ. of Physical Chemistry*, 1913.

à nouveau pendant le même temps, suivant une portion de leur surface qui chevauche sur les deux régions précédemment définies. Puis les deux plaques sont développées en même temps, dans le même bain, fixées, lavées et séchées. Enfin, on mesure au photomètre les densités des quatre régions des deux plaques, qui ont été déterminées par les deux expositions à la lumière.

On a obtenu de bons résultats dans cette expérience en chauffant la plaque vers 95-100° pendant 8 heures. Pour éviter le ramollissement de la gélatine il est prudent de chauffer en présence d'anhydride phosphorique qui absorbe au fur et à mesure la vapeur d'eau abandonnée par la plaque.

Les densités obtenues ont été les suivantes :

	Plaque chauffée	Plaque témoin
Région non impressionnée.....	0,34	0,15
Première impression seule	0,39	1,44
Seconde impression seule.....	1,73	1,56
Les deux impressions	1,33	1,66

Ces nombres permettent de constater :

1° que la densité de la région impressionnée préalablement est abaissée (de 1,44 à 0,39) sous l'action de la chaleur ;

2° qu'en même temps la densité de la région non exposée à la lumière est augmentée (0,15 à 0,34) ;

3° que la région où la première impression a été partiellement détruite est redevenue sensible (la densité abaissée de 1,44 à 0,39 a été ramenée à 1,33).

4° que la sensibilité ainsi restituée est moindre

que la sensibilité primitive puisque, sur la plaque chauffée, la seconde impression seule donne une densité supérieure à celle qui résulte des deux impressions successives (1,73 au lieu de 1,33).

Ces résultats sont en tous points semblables à ceux que donnent les radiations rouges et infrarouges ; comme ces radiations, une élévation de température détruit partiellement l'image latente photographique, en restituant partiellement au sel d'argent, sa sensibilité, mais elle impressionne une plaque qui n'a pas été exposée à la lumière. Toutefois, en ce qui concerne cette dernière propriété, il conviendrait de faire la part d'une altération probable de la gélatine et de l'action possible des parois métalliques de la boîte.

Il est naturel de penser que cette action est fonction de la température et de la durée du traitement. Voici par exemple des résultats obtenus avec une plaque chauffée vers 140° pendant une heure :

	Plaque chauffée	Plaque témoin
Région impressionnée	1,35	2,76
Région non impressionnée.....	0,87	0,15

On voit qu'en élevant la température, une durée de chauffe beaucoup moindre suffit pour réaliser un voile et une inversion notables.

17. Conclusion des expériences préliminaires. — Les résultats de toutes les expériences qui viennent d'être décrites peuvent se résumer comme il suit :

1° Il y a lieu de distinguer deux sortes de renver-

sement des images photographiques par la lumière :

le renversement par une surexposition considérable, ou solarisation ;

le renversement par les radiations rouges ou infrarouges ou inversion proprement dite.

2° La solarisation n'est pas une régénération de la substance sensible, elle est accompagnée de noircissement direct. Le maximum de solarisation correspond à une longueur d'onde un peu plus courte que le maximum d'impression.

3° L'inversion est une régénération partielle de la sensibilité de la plaque ; elle n'est pas accompagnée de noircissement direct. La limite d'inversion ne dépend que de la densité du voile préalable, et la longueur d'onde limite inférieure est d'autant plus grande que ce voile est plus faible.

4° Les radiations rouges et infrarouges qui inversent une plaque préalablement voilée, impressionnent une plaque préalablement solarisée, ou une plaque vierge. Une longueur d'onde de cette partie du spectre peut donner une impression qui sera abaissée par une longueur d'onde supérieure et inversera l'impression due à une longueur d'onde inférieure.

5° L'action prolongée d'une élévation de température donne des résultats comparables à celle des radiations rouges et infrarouges.

DEUXIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION THÉORIQUE

18. **Historique.** — Depuis la découverte de l'inversion et de la solarisation photographiques, différentes explications en ont été proposées, chacune d'elles s'inspirant d'une théorie de la nature de l'image latente. Ceux qui ont admis que l'image latente photographique était constituée par un sous-bromure d'argent ont vu dans la solarisation et l'inversion une réoxydation de ce bromure. C'est l'opinion soutenue par ABNEY ou par M. LUPPO-CRAMER.

Plus nombreux aujourd'hui sont ceux qui admettent que l'image latente est formée d'argent métallique en particules extraordinairement fines. Partant de là, M. HANS ARENS considère la solarisation comme une « coagulation » de ces particules d'argent qui, devenues plus grosses et moins nombreuses, seraient moins aptes à provoquer l'action du révélateur.

Sans faire, *a priori*, aucune supposition sur la nature de l'image latente photographique, M. Jean PERRIN (1) a pu proposer une explication cohérente de l'inversion photographique, que nous allons maintenant exposer.

19. **Théorie photochimique de l'inversion.** — Cette théorie repose sur l'analogie évidente de l'inversion avec les propriétés de la phosphorescence du sulfure de zinc, qui est avivée et abrégée par une élévation de température ou les radiations rouges et infrarouges.

Supposons qu'une molécule A du corps phosphorescent possède, dans un rayonnement de fréquence ν , une certaine vie moyenne au bout de laquelle elle absorbe un quantum $Q = h\nu$. Elle prend alors un état instable B, qu'elle conserve pendant un temps très court, au bout duquel elle retombe dans un état C, correspondant à un niveau d'énergie intermédiaire entre ceux des états A et B. Le passage à l'état C doit alors être accompagné d'une perte d'énergie Q' . Si cette énergie est libérée sous forme de lumière sa fréquence ν' sera telle que $h\nu' = Q'$. La transformation complète pourra donc être représentée par l'équation photochimique :



Si l'on peut faire décrire le chemin inverse à la molécule considérée, en lui faisant absorber un quan-

(1) Jean PERRIN. — *Lumière et réactions chimiques* (Deuxième Conseil de Chimie de l'Institut International Solvay, 1926, p. 387).

tum Q' , elle libérera la quantité d'énergie Q ; et si cette énergie est émise sous forme de lumière, c'est-à-dire s'il y a phosphorescence, cette lumière aura la fréquence ν de la lumière excitatrice. Le quantum Q' pourra, soit être fourni sous forme de lumière (action des radiations rouges et infrarouges), soit être puisé dans le rayonnement isotherme à la température de l'expérience (action d'une élévation de température).

On sait, d'autre part, qu'une plaque photographique est constituée par des grains sensibles, formés par de petits cristaux de bromure d'argent, répartis dans un support inerte. Nous pouvons admettre que la lumière, rencontrant un de ces grains « active » certaines de ses molécules, à partir desquelles un révélateur pourra réduire la totalité du grain ; un modèle du processus de formation et de destruction de ces molécules activées nous est fourni par les propriétés du sulfure de zinc phosphorescent, sans que nous ayons à faire *a priori* aucune hypothèse sur la nature de la modification qui distingue des autres les molécules activées.

Celles-ci seraient aux molécules ordinaires ce que les molécules de sulfure de zinc dans l'état C sont aux molécules dans l'état A.

Cette théorie rend immédiatement compte de l'inversion, qu'elle soit produite par les radiations infrarouges ou par la chaleur. Elle permet de comprendre que les molécules activées, correspondant à un niveau d'énergie plus élevé que les molécules

ordinaires, soient plus aptes qu'elles à entrer en réaction avec un révélateur et amorcer le développement.

20. **Extension à la solarisation et aux autres propriétés photographiques des radiations rouges et infrarouges.** — Pour faire entrer la solarisation dans ce cadre, nous admettrons que les molécules activées ont, dans un rayonnement de fréquence convenable ν_1 , une certaine vie moyenne au bout de laquelle elles sont réduites à l'état d'argent métallique. Il y a noircissement par action directe de la lumière, mais la molécule dissociée ne peut plus servir de germe au développement de tout le grain, si bien que, malgré le noircissement direct, la densité finale de la plaque développée est d'autant moindre que l'action de la radiation de fréquence ν_1 aura été plus intense ou plus prolongée.

Les radiations lumineuses pourraient donc intervenir de trois manières dans les phénomènes photographiques : pour activer, inverser ou solariser. Dans le raisonnement qui précède, on a considéré ces trois sortes de radiations comme ayant des fréquences bien déterminées, mais nous savons qu'une gamme étendue de radiations peut déterminer les trois effets, avec toutefois un maximum pour chacun d'eux. Les fréquences ν , ν' et ν_1 seraient donc celles des maxima d'activation, inversion et solarisation. Comme ces trois fréquences sont assez voisines et se rangent en croissant dans l'ordre ν' , ν , ν_1 , une radiation qui n'en diffère pas trop sera capable de produire simultanément ou successivement des modifications différentes.

Ainsi une radiation dont la fréquence est voisine de ν et de ν_1 pourra activer des molécules ordinaires, puis solariser des molécules activées. Le nombre des molécules activées commencera par croître, puis diminuera. La solarisation traduirait donc le fait qu'à partir d'un certain moment la lumière détruit plus de centres de développement qu'elle n'en crée ; mais les deux phénomènes (création et destruction des molécules activées) se produisent dès que la lumière commence à agir sur la plaque.

De même, une radiation dont la fréquence est voisine de ν et de ν' pourra activer des molécules ordinaires et inverser des molécules activées, ce qui explique pourquoi la lumière infrarouge peut à la fois impressionner une plaque vierge et inverser une plaque voilée. Il est vraisemblable que ces effets antagonistes tendent vers un état d'équilibre qui dépend de la longueur d'onde et qui correspond à une densité finale d'autant plus faible qu'on se déplace davantage vers les grandes longueurs d'onde.

Au contraire, les fréquences ν' et ν_1 étant plus différentes l'une de l'autre, les radiations rouges sont peu ou pas capables de solariser. Ceci explique d'abord, que si les densités maxima obtenues avec ces radiations sont atteintes après une exposition considérable, elles soient très élevées, et aussi que ces densités maxima soient notamment plus élevées sur une plaque vierge que sur une plaque voilée en lumière blanche, avant ou après l'exposition. On comprend aussi qu'une plaque partiellement inversée ait une

sensibilité moindre qu'avant l'inversion : si la lumière qui a produit l'impression préalable a créé des molécules activées, elle en a détruit par solarisation et, seules, celles qui ont subsisté ont pu être régénérées. A moins que cette activation préalable ait été réalisée en lumière rouge, qui solarise extrêmement peu ou pas du tout : dans ce cas l'inversion, plus difficile à obtenir, restitue plus complètement la sensibilité.

Enfin ces radiations pourront créer de nouvelles molécules actives, sans solariser celles qui existent, et par suite impressionner une plaque solarisée.

Ainsi se trouvent interprétées toutes les expériences décrites dans la première partie de ce travail.

21. Objections à la théorie de l'inversion. — Lorsque cette interprétation fut publiée pour la première fois (1), P. VILLARD voulut bien consacrer une note (2) à sa discussion. Il rappela à cette occasion le mécanisme par lequel il a proposé de représenter à la fois la *nature* et le *processus de formation* de l'image latente : la lumière altérerait l'un des niveaux électroniques de l'atome, plus ou moins profond suivant la nature de cette lumière.

Ainsi, les rayons X modifieraient les niveaux profonds, la lumière rouge, les niveaux extérieurs, la lumière bleue, les niveaux intermédiaires. L'inversion s'expliquerait ainsi : lorsqu'une plaque, d'abord im-

(1) *Comptes rendus*, t. CLXXXV, 1927, p. 1463.

(2) *Comptes rendus*, t. CLXXXVI, 1928, p. 1669.

pressionnée par une longueur d'onde courte, c'est-à-dire renfermant des atomes dont le niveau électronique profond a été modifié, recevrait l'action d'une longueur d'onde plus longue, la perturbation électronique des niveaux extérieurs en résultant pourrait produire la reconstitution des niveaux profonds précédemment altérés, tout en laissant subsister un trouble de l'atome qui expliquerait la diminution de la sensibilité.

Cette théorie explique donc, aussi bien que la nôtre, l'inversion. Elle permet même de comprendre certaines propriétés photographiques des rayons X que nous n'avons pas étudiées. Elle est plus complète en ce sens qu'elle donne un modèle de la *structure* de l'image latente, alors que nous interprétons seulement le mécanisme de sa formation. Sur ce dernier point d'ailleurs, les deux théories ne sont nullement en contradiction et nous proposerons, dans la dernière partie de ce travail une hypothèse qui les concilie justement.

Il y a lieu cependant de faire les remarques suivantes :

1^o L'interprétation de l'inversion proposée par P. VILLARD paraît plus conforme aux faits en ce sens qu'elle ne prévoit, pour chaque atome impressionné, qu'une régénération partielle par une plus grande longueur d'onde, alors que le processus que nous avons imaginé est parfaitement réversible. La contradiction entre les faits et notre théorie n'est qu'apparente, parce que nous prévoyons en plus le

mécanisme de la solarisation, que P. VILLARD laisse en dehors. En effet, si la lumière qui a produit l'impression préalable a créé des molécules activées, elle en a détruit par réduction à l'état métallique et, seules, celles qui ont échappé à cette réduction ont pu être régénérées dans l'inversion. Il peut y avoir réversibilité pour chacune de celles qui ont été inversées, prise isolément, mais non pas réversibilité pour l'ensemble des molécules intéressées.

D'ailleurs, on se rapproche d'autant plus de la réversibilité pour l'ensemble qu'on emploie, pour produire la première impression, une plus grande longueur d'onde, c'est-à-dire une lumière moins capable de solariser.

2^o La règle qui veut que l'action d'une radiation sur une plaque photographique ne puisse être détruite que par des radiations de plus grande longueur d'onde n'est ni absolue, ni suffisante.

Elle n'est pas absolue puisqu'un voile en lumière blanche ou bleue abaisse la densité de l'image d'un spectre continu obtenu en lumière rouge et infrarouge. Elle ne suffit pas à expliquer pourquoi une même radiation rouge ou infrarouge peut à la fois inverser une plaque suffisamment voilée et impressionner une plaque vierge, ou une plaque assez faiblement voilée, ou une plaque solarisée.

En d'autres termes, il n'y a pas discontinuité entre les effets de la lumière infrarouge et de la lumière bleue ou violette. Les antagonismes de ces deux sortes de radiation ne sont pas de même nature que

ceux qui peuvent exister entre l'une d'elles et les rayons X.

22. **Objections à la théorie de la solarisation.** — Dans la même note P. VILLARD fait à notre théorie de la solarisation deux objections précises :

1^o Il conteste que le noircissement direct qui accompagne la solarisation soit dû à la formation d'argent métallique, lequel serait dissous par des oxydants puissants tels que le permanganate de potassium, l'acide chromique, etc., auxquels l'image directe résiste énergiquement. Il pense au contraire que cette image directe est formée par du « sous-bromure » d'argent.

La question est en effet controversée. Dans un rapport présenté au Conseil Solvay de 1928 (1). M. Slater PRICE a rassemblé des éléments de la discussion ; sa conclusion est inverse de celle de P. VILLARD, et il l'appuie sur un argument, décisif à notre avis, résultant des expériences de KOCH et VOGLER (2). Ces auteurs, ayant observé le spectre de diffraction des rayons X par une émulsion photographique noircie directement sous l'action de la lumière, ont trouvé les spectres des réseaux cristallins de l'argent et du bromure d'argent, et non pas celui d'un hypothétique sous-bromure.

2^o P. VILLARD rappelant l'opinion et des expé-

(1) *Troisième Conseil de Chimie de l'Institut International Solvay*, 1928, p. 191 à 239.

(2) *Annalen der Physik*, t. LXXVII (1925), p. 1495.

riences de M. EDER (1) conteste qu'il y ait relation de cause à effet entre la solarisation et le noircissement direct. Ainsi, l'iodure d'argent est solarisé bien avant l'apparition du noircissement direct, et le chlorure bien après. Notre théorie ne dit pas que la solarisation soit la cause du noircissement direct, mais plutôt qu'ils sont l'un et l'autre deux effets d'une même cause. Si l'on admet en effet que l'action de la lumière sur les molécules de la substance sensible se fait en deux temps (1^{er} temps, activation ; 2^e temps, réduction) la solarisation traduit le fait qu'à partir d'un certain moment, il se détruit par réduction plus de molécules activées qu'il ne s'en crée. Ce moment coïncide à peu près (2), pour le bromure d'argent avec celui où le noircissement direct devient visible à l'œil ; il le précède dans le cas de l'iodure et le suit dans le cas du chlorure. Ainsi, se trouvent interprétées sans difficulté les observations rapportées par M. EDER.

Dans ce qui suit nous verrons de plus comment notre théorie peut, d'une part, expliquer certaines propriétés du développement physique après fixage, et, d'autre part, se concilier avec la résistance de l'image directe au permanganate de potassium et à l'acide chromique.

(1) VI^e Congrès International de Photographie, 1926, p. 210.

(2) Les écarts plus ou moins grands entre l'apparition de la solarisation et du noircissement direct doivent aussi dépendre de la longueur d'onde. Nous avons fait remarquer au § 7 une coïncidence très nette des deux phénomènes pour des radiations comprises entre 0 μ ,385 et 0 μ ,476, mais une apparition de noircissement direct avant la solarisation pour la longueur d'onde 0 μ ,358.

TROISIÈME PARTIE

EXPÉRIENCES DE CONFIRMATION

A. EXPÉRIENCES SUR LE DÉVELOPPEMENT PHYSIQUE APRÈS FIXAGE DES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES INVERSÉES OU SOLARISÉES.

23. **Développement physique.** — On appelle *développement physique* une méthode de développement dans laquelle le métal qui constitue l'image définitive est fourni par un sel (d'argent ou de mercure) contenu dans le révélateur au lieu d'être l'argent du bromure d'argent contenu dans la plaque. Le sel d'argent de la plaque ne sert ici qu'à fournir les molécules qui subiront l'action de la lumière.

Le développement physique peut se faire avant le fixage, mais on peut aussi l'effectuer après. Le fixage laisse en effet subsister dans la plaque des traces suffisantes de l'action de la lumière pour qu'elles puissent servir de germe au développement physique.

En réalité, presque tous les procédés de développement comportent à la fois, au moins pour une petite part, du développement physique et du développement chimique. Les révélateurs physiques renferment des réducteurs que l'on trouve dans les révélateurs habituels : un réducteur organique (exemple du génol), du sulfite de sodium. Aussi, le développement physique avant fixage est-il nécessairement accompagné d'un léger développement chimique.

Presque tous les révélateurs chimiques usuels renferment du sulfite de sodium. Or, ce corps dissout très légèrement le bromure d'argent. Si bien qu'au cours d'un développement chimique, l'argent qui apparaît se trouve baigné d'un véritable révélateur physique, constitué par une solution de bromure d'argent dans le sulfite de sodium et les corps réducteurs du bain.

Cette association d'un développement physique avec le développement chimique est particulièrement nette avec les révélateurs à la paraphénylènediamine, qui sont moins réducteurs et plus solvants du bromure d'argent que les autres.

La propriété est d'ailleurs utilisée pratiquement pour obtenir des images à grain fin avec des plaques à gros grain.

Pour obtenir le développement chimique seul il faut utiliser un révélateur qui ne renferme aucun solvant du bromure d'argent, tel que l'oxalate ferroso-potassique.

24. Développement physique des plaques inversées ou solarisées. — Essayons de prévoir, à partir de notre théorie, ce que donnera le développement physique après fixage d'une plaque photographique présentant des parties inversées et solarisées. Tout d'abord, l'argent constituant le noircissement direct pouvant servir de germe de cristallisation, les régions solarisées devront être plus denses que les régions normalement impressionnées, à l'inverse de ce que donne le développement chimique. En d'autres termes nous devons nous attendre à ne plus observer la solarisation.

Pour prévoir ce que donneront les régions inversées, il faut se demander ce que les molécules activées deviennent sous l'action du fixateur. Deux hypothèses simples se présentent à l'esprit : ou bien le fixateur dissout ces molécules comme des molécules ordinaires, ou bien il les amène à l'état d'argent métallique. Dans le premier cas, seules, les molécules réduites directement par la lumière contribueront à donner l'image définitive, et les images directes ou inverses, données par les radiations rouges et infra-rouges, n'y apparaîtront pas. Dans le second cas, au contraire, ces images apparaîtront comme sur un cliché développé avant fixage. Pour trancher la question une série de plaques (Lumière, étiquette violette) ont été impressionnées de la façon suivante :

1^o Sur une région vierge de la plaque, la partie d'un spectre continu limitée par un filtre constitué par un verre rouge à l'oxyde cuivreux (limite, 0^u,58 ; temps de pose, une demi-heure).

2° Chevauchant une région préalablement voilée et une région préalablement solarisée, la partie du même spectre limitée par un filtre constitué par une solution aqueuse saturée d'acide picrique (limite $0^{\mu},487$; temps de pose une demi-heure).

Certaines de ces plaques ont été développées avec différents révélateurs chimiques (hydroquinone, métoquinone, oxalate ferroso-potassique, paraphénylènediamine) ; les sens des contrastes ont été les mêmes dans les différents cas et conformes aux résultats indiqués dans la première partie de ce travail (fig. 9-I).

Le développement physique avant fixage a donné sensiblement les mêmes résultats.

D'autres plaques, fixées pendant 10 minutes dans une solution aqueuse environ normale d'hyposulfite de sodium et décinormale de bisulfite de sodium commercial, ont été développées avec les révélateurs physiques au mercure (1) ou à l'argent (2) de MM. A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ. Les résultats, analogues avec le mercure et l'argent, ont été les suivants (fig. 9-III) :

1° Les images directes ou inverses, données par les radiations rouges et infrarouges, sont apparentes, mais moins étendues, vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi la limite du spectre direct (*a*) est ramenée de $0^{\mu},87$ à $0^{\mu},75$.

(1) *Agenda Lumière*, 1926, p. 246.

(2) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1765.

2° La région préalablement solarisée (*b*) est plus dense que la région voilée (*c*) ; de même, la portion (*e*) du spectre solarisé est plus dense que le fond voilé (*c*).

3° Au contraire, la portion (*d*) du spectre solarisé est moins dense que le fond solarisé (*b*).

Les deux premiers résultats sont conformes à la seconde des hypothèses formées précédemment. Le troisième montre que cette hypothèse est encore insuffisante : les résultats obtenus sont intermédiaires entre ce que donne le développement chimique et ce que prévoyait notre hypothèse, que nous remplacerons alors par la suivante : « Nous admettrons que l'hyposulfite de sodium, qui est un réducteur, étend, des molécules activées à un petit nombre de celles qui les entourent, la réduction à l'état métallique, se comportant ainsi comme un révélateur très faible et très lent, ou, plus exactement, comme un bain de développement et fixage simultanés, l'effet révélateur étant extrêmement faible et lent devant l'effet fixateur. »

Le seuil de la solarisation est alors reculé, mais non pas infiniment comme l'auraient exigé nos premières hypothèses. Des expériences différentes, faites par d'autres auteurs, notamment M. LUPPO CRAMER et M. SCHEFFERS (1), ont abouti au même résultat et peuvent être interprétées de la même manière.

(1) H. SCHEFFERS. — *Z. Physik.*, 20, p. 109. Résumé dans les *Tables internationales annuelles de Constantes*, 6, 2^e partie (1923-1924), p. 1067.

25. Influence de la nature du fixateur sur le résultat.

— L'hypothèse moins simple à laquelle les expériences précédentes nous ont conduit, entraîne la conséquence suivante :

Le résultat obtenu doit dépendre des propriétés réductrices du bain de fixage.

Les expériences dont les résultats sont résumés dans la figure 9 et le tableau qui suit semblent montrer en effet que :

1^o On rapproche d'autant plus le résultat de celui que donne le développement chimique, qu'on utilise un fixateur plus réducteur ;

2^o On obtient, pour un même fixateur, la même évolution en alcalinisant ce fixateur, l'évolution inverse, en l'acidifiant.

Les expériences ont été réalisées avec des plaques Lumière, étiquette violette, impressionnées dans les conditions décrites dans le paragraphe précédent.

Les fixages à l'hyposulfite de sodium (alcalin ou acide) ont duré 10 minutes. Les autres fixages ont duré de deux à cinq jours, les bains étant renouvelés deux fois par jour.

Le développement physique a été effectué avec les révélateurs à l'argent et au mercure de MM. A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ. Pour un même fixage, les deux révélateurs ont donné des résultats analogues. Seules, les plaques fixées à l'allylthiourée ou au sulfocyanate d'ammonium n'ont été développées qu'au mercure, le révélateur à l'argent étant décomposé en présence des petites quantités de fixateur

Développement chimique ou développement physique avant fixage (fig 9-I)
 Développement physique après fixage.

Fixateurs :

$\text{SO}^3\text{Na}^2(\text{N}) + \text{NH}^3\left(\frac{\text{N}}{10}\right) \dots\dots\dots$
 $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2(\text{N}) + \text{NH}^3\left(\frac{\text{N}}{10}\right)$ (fig. 9-II)
 $\text{SO}^3\text{Na}^2(\text{N}) + \text{SO}^3\text{NaH}\left(\frac{\text{N}}{10}\right) \dots\dots\dots$
 $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2(\text{N}) + \text{SO}^3\text{NaH}\left(\frac{\text{N}}{10}\right)$ (fig. 9-III)
 $\text{SO}^3\text{NaH}(\text{N})$ (fig. 9-IV).....
 Allylthiourée ou sulfocyanate d'ammonium (fig. 9-V).....

Sens des rapports des densités				Limite du spectre (a) dans l'infrarouge.
$\frac{\text{fond sol. (b)}}{\text{fond voilé (e)}}$	$\frac{\text{spectre sol. (d)}}{\text{fond voilé (c)}}$	$\frac{\text{spectre sol. (d)}}{\text{fond sol. (b)}}$	$\frac{\text{spectre sol. (d)}}{\text{spectre sol. (e)}}$	
< 1	< 1	< 1	< 1	$0^u,87^*$
< 1	< 1	< 1	> 1	$0^u,78$
> 1	< 1	< 1	> 1	$0^u,75$
> 1	voisin de 1	< 1	> 1	$0^u,75$
> 1	> 1	< 1	> 1	$0^u,75$
> 1	> 1	< 1	> 1	$0^u,66$
infini	infini	> 1	> 1	pas d'image

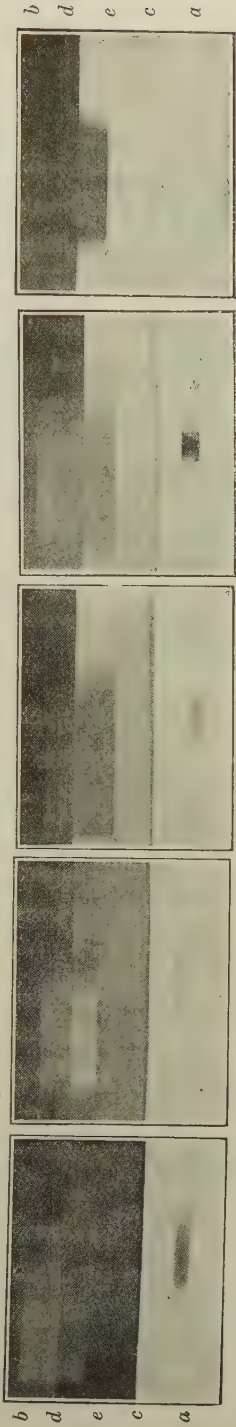


Fig. 9. — Influence de la nature du fixateur sur le développement après fixage des plaques inversées ou solarisées.

(*) Maximum de densité pour 0,167

qui sont retenues par la plaque malgré les lavages.

L'influence de l'addition d'alcali au bain de fixage est conforme à celle que MM. A. et L. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont mis en évidence (1) ; ces auteurs affirment d'ailleurs, à la suite de certaines de leurs expériences, que le développement physique n'est possible que si les germes ont été préalablement traités par un réducteur approprié.

MM. H. I. VOGLER et W. CLARK (2) ont expliqué l'action de l'alcali ajouté au bain de fixage, en disant qu'il diminue la « peptisation des germes d'argent » (c'est-à-dire la dispersion des atomes d'argent qui les constituent) par le bain de fixage.

S'il est possible que cet effet de « peptisation » intervienne, il n'est pas suffisant pour expliquer les différences observées dans les expériences qui ont été décrites ici. Il est vraisemblable que cette peptisation est plus intense dans le fixage par le sulfite de sodium alcalinisé, qui dure plusieurs jours et nécessite plusieurs renouvellements de la solution, que dans l'hyposulfite de sodium alcalinisé de la même manière, où la plaque ne reste que quelques minutes. C'est cependant le premier bain qui donne l'effet de développement le plus intense.

Certains fixateurs utilisés (hyposulfite, allylthiourée, sulfocyanate d'ammonium) ont aussi la propriété de dissoudre lentement l'argent. Cette propriété,

(1) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 14.

(2) H. I. VOGLER et W. CLARK. — *Brit. H. Phot.*, 74, p. 670. Résumé dans *Sc. et Ind. Phot.* 8, p. 1.

comme la précédente, peut altérer les résultats, mais ne peut suffire à les déterminer, sans quoi l'action développatrice du bisulfite de sodium, qui ne dissout pas du tout l'argent, paraîtrait supérieure à celle de l'hyposulfite, qui le dissout.

Il est enfin à remarquer que les parties du spectre (a) qui disparaissent lorsqu'on passe du développement chimique au développement physique ne sont pas celles qui correspondent aux plus faibles densités, mais celles qui correspondent aux plus grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire aux radiations capables d'activer des molécules sensibles, mais non pas de réduire à l'état métallique des molécules activées. C'est ainsi qu'on ne retrouve plus sur la plaque développée après fixage au bisulfite de sodium (limite 0^u,66), la longueur d'onde correspondant au maximum de densité sur les plaques développées chimiquement (0^u,67).

Les expériences sur le développement physique après fixage nous permettent de compléter notre théorie des phénomènes photographiques de la façon suivante :

L'image par développement physique est obtenue en utilisant :

1^o *Les molécules réduites directement sous l'action de la lumière ;*

2^o *Dans la mesure où le fixateur est capable d'en réaliser la réduction, les molécules activées et un plus ou moins grand nombre des molécules voisines.*

B. EXPÉRIENCES SUR LA DESTRUCTION DE
L'IMAGE LATENTE

26. Dissolution de l'image latente par certains oxydants.

— On sait que certains oxydants énergiques ont la propriété de détruire l'image latente photographique ; tels sont le permanganate de potassium acidulé et l'acide chromique, qui sont utilisés dans la technique photographique pour rendre utilisables des plaques voilées accidentellement.

Ces mêmes oxydants sont capables de dissoudre l'argent d'une plaque développée. Par contre, comme nous l'avons rappelé plus haut après P. VILLARD, l'image directe dont nous avons signalé l'existence comme complémentaire du phénomène de solarisation, leur résiste d'une façon remarquable.

Les expériences que nous allons décrire montrent leur action sur les plaques photographiques inversées ou solarisées. Elles nous permettront de concilier l'ensemble de leurs propriétés avec notre théorie générale des phénomènes photographiques.

27. Action progressive de l'acide chromique. — Deux plaques photographiques 9×12 prises dans le même paquet (Lumière, étiquette violette) sont découpées en 12 bandes de 1 cm. 5 sur 12, et impressionnées toutes ensemble, derrière un coin photométrique, pendant une $1/2$ heure sous une lampe à incandescence de 200 bougies.

Les 12 bandes numérotées de 1 à 12 sont soumises aux traitements suivants :

1 et 7, témoins ;

2 et 8, trempées pendant une minute dans une solution d'acide chromique à 0 gr. 5 %.

3 et 9, même traitement pendant 4 minutes ;

4 et 10 » » » 8 » »

5 et 11 » » » 15 »

6 et 12 » » » 30 »

Toutes sont rincées soigneusement. Puis les plaques numérotées de 1 à 6 sont développées simultanément dans un révélateur chimique à la paraphénylène-diamine et fixées, tandis que les plaques numérotées de 7 à 12 sont fixées d'abord, puis développées avec le révélateur physique au mercure.

Par suite de la présence du coin photométrique, l'intensité de l'éclairement subi par les plaques variait en progression géométrique, d'une extrémité à l'autre d'une même bande, entre les nombres 1 et $10^{4,25}$.

La plaque n° 1 montre que le seuil de solarisation est compris dans l'intervalle.

La solution d'acide chromique employée est assez faible pour que la destruction de l'image latente soit progressive et incomplète.

La figure 10 représente les courbes de noircissement des plaques 1 à 6. La figure 11 celles des plaques 7, 8 et 12 ; les plaques 9, 10 et 11 donneraient des courbes comprises entre celles des plaques

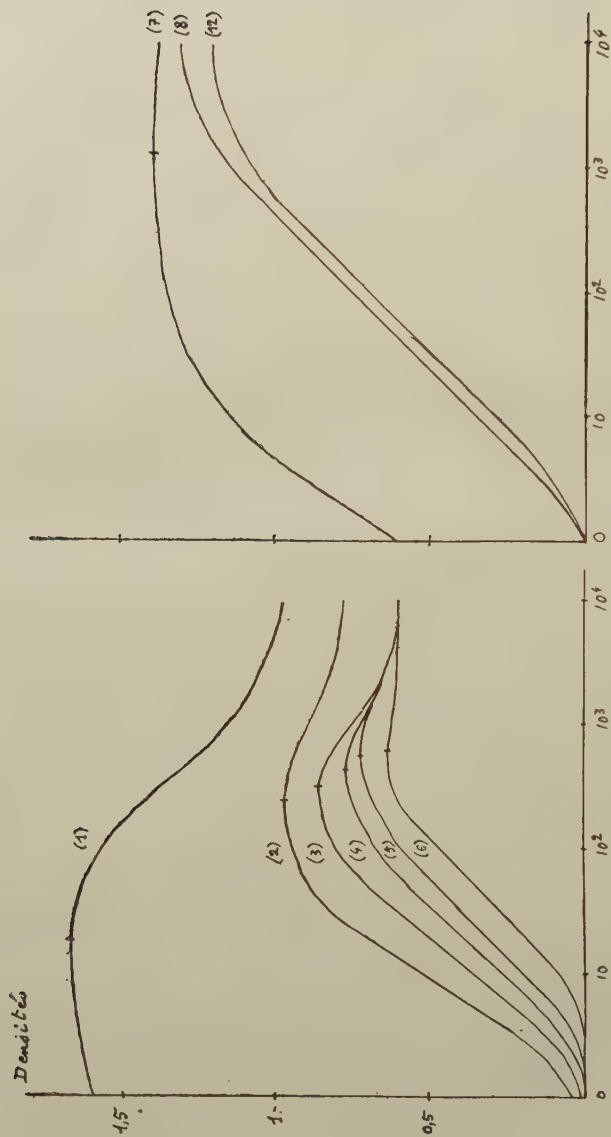


Fig. 10.

Fig. 11.

8 et 12, qui sont très voisines ; on ne les a pas figurées pour ne pas surcharger le dessin.

Sur les plaques développées par le révélateur chimique, on constate que le traitement par l'acide chromique recule fortement le début de la solarisation. En prenant comme unité l'énergie lumineuse transmise par la partie la plus opaque du coin photométrique, le début de la solarisation s'observe pour l'intensité $10^{1,5}$ sur la plaque témoin ; il est reporté aux points correspondants aux intensités $10^{2,63}$ $10^{2,75}$ $10^{2,87}$ 10^3 $10^{3,1}$ respectivement pour les plaques ayant subi de plus en plus l'action de l'acide chromique. En même temps, le maximum de densité de la plaque, qui correspond au début de la solarisation devient de moins en moins net et correspond à une densité de plus en plus faible. Enfin, la densité générale de la partie non solarisée est considérablement diminuée, annulée presque même, pour les parties les plus faiblement impressionnées.

Sur les plaques développées au révélateur physique, le début de la solarisation est reporté au point correspondant à l'intensité $10^{3,38}$ pour la plaque témoin. Nous retrouvons d'une façon plus précise et quantitative la propriété signalée précédemment, à savoir : que le développement physique recule le seuil de la solarisation, par rapport à celui qui résulte du développement chimique. Sur les plaques numérotées de 8 à 12, la solarisation ne s'observe plus du tout : le début s'il existe est reporté hors des limites des conditions de l'expérience ; la densité générale

est encore très sensiblement moindre que celle du témoin dans les régions non solarisées, mais la différence est moins sensible que sur les plaques traitées au révélateur chimique.

Dans l'un et l'autre cas on retrouve un résultat donné déjà par des expériences nombreuses et anciennes, à savoir : qu'un traitement par les oxydants « recule le seuil de la solarisation ».

Toutes ces expériences s'expliquent aisément dans notre théorie de la solarisation.

D'après nous, la lumière laisse dans la plaque deux impressions superposées : l'une constituée par les molécules qui ont été activées, mais qui n'ont pas été réduites, l'autre constituée par l'argent métallique des molécules qui ont été d'abord activées, puis réduites.

L'acide chromique détruit plus ou moins les premières et respecte presque parfaitement les secondes (1). Par suite, son action diminue fortement la densité des régions non solarisées où les molécules activées sont nombreuses et l'argent réduit très rare ; au contraire, elle diminue moins la densité des régions solarisées, où les molécules activées commencent à diminuer et où l'argent réduit est plus abondant.

En d'autres termes : les courbes des plaques témoins 1 et 7 correspondent à la somme des deux

(1) Nous nous contentons pour le moment de constater cette seconde propriété, nous réservant de l'expliquer plus loin.

images superposées, tandis que les plaques traitées à l'acide chromique (2 à 6 et 8 à 12) tendent vers une limite qui correspondrait à la seule image fermée à partir de l'argent réduit, et qui serait atteinte si on avait détruit totalement l'image latente.

Pour se rendre compte si cette destruction totale a bien été obtenue, il faudrait essayer de développer une plaque traitée par l'oxydant, avec un révélateur purement chimique, et constater que ce développement ne donne rien.

Nous avons au contraire pris ici la paraphénylènediamine, qui joue le rôle de révélateur chimique à l'égard des molécules activées et, simultanément, le rôle de révélateur physique à l'égard de l'argent réduit. Il se comporte en somme comme le révélateur physique au mercure précédé d'un bain fixateur légèrement réducteur d'hyposulfite de sodium, les différences entre les résultats qu'ils donnent l'un et l'autre ne sont que des différences de degré, les molécules activées jouant un rôle plus important dans le cas de la paraphénylènediamine que dans le cas du révélateur physique après fixage.

28. Destruction totale de l'image latente par le permanganate de potassium acidulé. — On peut utiliser comme bain oxydant une solution de 1 gramme par litre de MnO^4K contenant 10 cm^3 par litre de SO^4H^2 concentré. Pour éliminer le permanganate retenu par la plaque il suffit d'un lavage de 2 minutes dans une

solution à 2 % de sulfite acide de sodium suivi de plusieurs rinçages à l'eau.

La destruction de l'image latente est alors beaucoup plus brutale qu'avec l'acide chromique, et il est préférable de l'étudier sur des plaques impressionnées comme celles qui ont été utilisées pour étudier le développement physique après fixage (paragraphe 24 et 25).

Réalisons quatre exemplaires d'une telle plaque et traitons les pendant deux minutes par la solution de permanganaté acidulée. L'image directe correspondant aux régions solarisées subsiste ; peut-être toutefois subit-elle un léger affaiblissement, sans qu'il soit possible de l'apprécier numériquement.

L'une des plaques est traitée par le révélateur chimique à la paraphénylènediamine pendant 30 minutes. L'image directe augmente, par suite des propriétés de développement physique de la paraphénylènediamine, mais aucune image correspondant aux régions non solarisées n'est révélée : l'image latente a donc été complètement détruite. Après fixage, on obtient exactement la même image que celle qui correspond au développement après fixage par le sulfocyanate d'ammonium ou l'allylthiourée, c'est-à-dire le cliché V de la figure 9.

Même résultat si, après un développement chimique de 10 minutes à la paraphénylènediamine ou sans ce développement, on fixe, puis traite par un révélateur physique.

Enfin, même résultat encore si le développement

chimique est effectué, non pas avec la paraphénylènediamine, mais avec l'oxalate ferreux potassique. La seule différence, qui met bien en évidence les propriétés respectives des deux révélateurs, est que l'image directe correspondant aux régions solarisées ne subit ici aucun renforcement. Dans cette expérience, le traitement au sulfite acide de sodium destiné à éliminer le permanganate entraîné par la plaque doit être remplacé par un lavage par une solution d'acide oxalique à 1 %, suivi d'un lavage à l'eau alcalinisée par de la potasse ; des traces de sulfite dans le révélateur à l'oxalate suffiraient en effet à en altérer les propriétés.

29. Destruction partielle de l'image latente sur une plaque inversée ou solarisée. — Ayant retrouvé l'aspect du cliché V de la figure 9, par une dissolution totale de l'image latente, il était à prévoir que l'on obtiendrait les aspects des clichés IV, III, etc., ou des aspects intermédiaires par une dissolution partielle plus ou moins poussée. Les expériences confirment ces prévisions.

1° Un bain de 1 gramme de permanganate par litre ne renfermant que 1 cm³ d'acide sulfurique au lieu de 10, donne, soit par un développement physique après fixage, soit par développement chimique à la paraphénylènediamine, la disposition du cliché III ;

2° Le bain d'acide chromique à 0 gr. 5 % avec lequel ont été faites les expériences du paragraphe 27, pendant 30 minutes, suivi de développement chi-

mique à la paraphénylènediamine donne l'aspect du cliché IV et respecte l'image du spectre rouge (a) jusqu'à 0^u,70. Le même bain, pendant seulement une minute, donne l'aspect du cliché III et le spectre rouge (a) jusqu'à 0^u,76.

3^o Un bain d'acide chromique à 5 gr. % pendant 10 minutes, donne une destruction totale de l'image latente. Le révélateur à l'oxalate ferreux potassique ne donne aucune image.

Le développement à la paraphénylènediamine donne l'aspect du cliché V, plus une très légère image du fond voilé (c) et du spectre rouge (a) jusqu'à 0^u,65. Nous n'avions pas obtenu ces deux parties de l'image après l'action du permanganate acidulé à 10 cm³ par litre, sans doute est-ce parce que la très petite quantité d'argent réduit par la lumière qui leur correspond est détruite par cet oxydant trop énergique ; nous avons observé en effet que l'image directe lui résistait, mais était légèrement atténuée.

4^o Un bain d'eau saturée d'iode, pendant une heure donne un aspect intermédiaire entre les clichés IV et V, et le spectre rouge (a) jusqu'à 0^u,5.

En un mot, lorsqu'on détruit légèrement ou fortement l'image latente, on obtient sur les plaques solarisées et inversées, les mêmes aspects que ceux que donnent sa réduction plus ou moins complète. Les oxydants destructeurs et les réducteurs révélateurs sont donc des réactifs similaires, mais de signes contraires, de l'image latente.

En outre, ces expériences nous fournissent un

moyen de dissocier l'une de l'autre les deux images superposées dans la plaque (image latente et argent réduit). Celui qui paraît donner le meilleur résultat, tout au moins avec les plaques utilisées ici, serait le suivant : un bain d'acide chromique à 5 gr. % pendant 10 minutes, suivi d'un développement chimique à la paraphénylènediamine, pendant 30 minutes, pour obtenir l'image argentique seule et complète.

C. RECHERCHE D'UNE PHOSPHORESCENCE DES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES PENDANT L'INVERSION

30. **Hypothèse d'une phosphorescence pendant l'inversion.** — Le point de départ de notre théorie des phénomènes photographiques est l'analogie, mise en évidence par M. Jean PERRIN, qui existe entre l'inversion photographique et l'action de la chaleur ou de la lumière infrarouge sur la phosphorescence du sulfure de zinc.

En poussant à l'extrême la comparaison, il est naturel de formuler la question suivante : *lorsqu'une plaque impressionnée est inversée par les radiations infrarouges ou la chaleur, libère-t-elle la lumière qui l'a impressionnée ?* c'est-à-dire *est-elle phosphorescente ?*

Nous avons essayé de mettre en évidence cette phosphorescence, en variant le plus possible les conditions d'expérience. Plusieurs centaines de tenta-

tives ont donné deux ou trois résultats encourageants, mais non probants.

Nous donnerons cependant ici la description de nos recherches. D'abord avec l'espoir qu'elles donneront à d'autres l'idée de les reprendre, et que ceux-ci seront plus heureux. Aussi parce qu'elles nous ont permis de faire quelques constatations accessoires qui nous ont paru intéressantes.

31. Principe des expériences de recherche. — Toutes les expériences faites reposent sur le même principe : *produire l'inversion d'une plaque photographique et essayer de recueillir sur une autre plaque la lumière de phosphorescence.*

Il ne peut pas être question en effet d'observer directement à l'œil la lumière émise. L'inversion est lente ; le « débit » de lumière, s'il existe est très faible et inaccessible à l'œil, récepteur « instantané ». Au contraire, la plaque photographique, « totalisant » les effets peut être capable de les enregistrer.

Les expériences varient entre elles de plusieurs manières :

1^o On peut produire l'inversion par les radiations infrarouges ou par la chaleur ;

2^o On peut observer la lumière émise, soit en formant à distance l'image de la plaque inversée sur la plaque d'observation, soit en plaçant celle-ci, gélatine contre gélatine, contre la plaque émettrice.

L'un et l'autre de ces deux procédés possède inconvénients et avantages. Placer les deux plaques

l'une contre l'autre et les soumettre ensemble à l'action inversante de la chaleur ou des rayons infrarouges revient à essayer d'amener la plaque émettrice à *partager* l'énergie lumineuse qu'elle a absorbée, avec la plaque voisine. Mais celle-ci se trouve dans les conditions où, justement, elle commencerait à perdre son activation, si elle en possédait une.

Cet inconvénient n'existe pas si on forme, avec une lentille, l'image de la plaque inversée sur la plaque réceptrice. Mais, même avec un objectif de très grande ouverture, on n'utilise ainsi qu'une faible fraction de la lumière émise, dont une partie se trouve en outre perdue par réflexion et absorption au passage dans la lentille. Par contre, on peut totaliser, sur une même plaque réceptrice, les « émissions » de plusieurs plaques inversées.

3^o On peut enfin varier la nature des plaques employées et la façon de les impressionner. Il semble *a priori* qu'il soit préférable d'employer comme émettrice une plaque lente, à grain fin, susceptible d'emmagasiner beaucoup de lumière et impressionnée avec la lumière rouge qui active en solarisant peu, et au contraire de prendre comme plaque réceptrice une plaque possédant le maximum de sensibilité. Les unes et les autres ont été variées de toutes les manières possibles, mais les résultats n'ont pas permis d'en tirer une conclusion quelconque.

32. **Expériences avec l'inversion par la chaleur.** — Voici, les différents types d'expériences qui ont été réalisées avec la chaleur.

a) Un châssis porte-plaques est installé dans une étuve, son image est formée à quelque distance, par un objectif de très grande ouverture, sur une autre plaque.

On a renouvelé à des intervalles réguliers des plaques qui portaient toutes des impressions identiques, et on les a inversées en les chauffant à une température convenable. On a fait varier de toutes les manières possibles la nature des plaques, la durée et le mode d'impression de la plaque émettrice, la température, et la durée du traitement par la chaleur. On a renouvelé jusqu'à huit fois d'heure en heure les plaques émettrices totalisant leur effet sur une même plaque réceptrice.

b) Une plaque portant une image latente est placée dans un châssis contre une plaque vierge très sensible, les gélatines en regard, et le tout est porté à l'étuve.

Les conditions ont été modifiées d'une expérience à l'autre, comme dans le cas précédent.

c) Une variante des expériences précédentes a été réalisée en chauffant seulement la plaque réceptrice. Pour cela, les deux plaques étaient placées entre deux récipients en métal : l'un était rempli d'eau portée à l'ébullition et chauffait la plaque émettrice, l'autre était parcouru par une circulation d'eau froide et refroidissait la plaque réceptrice.

33. **Complications accessoires.** — Au cours de ces expériences des difficultés proviennent souvent du ramollissement de la gélatine par le traitement à température élevée. Lorsqu'on chauffe deux plaques gélatine contre gélatine et qu'on atteint ou dépasse 90 ou 100°, les deux plaques peuvent même se coller l'une à l'autre.

On a paré à cet inconvénient, d'une part, en desséchant préalablement les plaques dans le vide sec, d'autre part, en plaçant de l'anhydride phosphorique dans la boîte où étaient placées les plaques pour être mises à l'étuve, enfin en interposant entre les plaques une mince lame de verre (de l'épaisseur des lamelles employées dans les montages microscopiques).

Un autre phénomène, plus imprévu, a été observé dans les circonstances suivantes : l'image portée par la plaque émettrice avait été obtenue au moyen d'un cache découpé dans du carton noir, posé à même la gélatine de la plaque. Après traitement par la chaleur, les deux plaques, *émettrice et réceptrice* portaient une image claire sur un fond *très dense*, c'est-à-dire inverse du résultat cherché. *Cette image est due au contact du carton sur la première plaque*, lequel laisse des traces suffisantes pour que, après traitement par la chaleur, non seulement la première plaque, mais encore la seconde mise en contact avec elle, portent une image très intense. Le même phénomène, mais très faible, a été observé sur des plaques maintenues en contact pendant trois mois à la température ordinaire.

Cette explication se trouve justifiée par les constatations suivantes :

1^o Si on met la première plaque en contact avec le cache de carton, *sans y former d'image lumineuse*, le résultat sur les deux plaques est le même ;

2^o On n'observe plus le phénomène si, entre le cache noir et la première plaque, on interpose une lame de verre.

34. **Expériences avec l'inversion par la lumière infra-rouge.** — Toutes ces expériences ont été faites, les deux plaques en contact par les gélatines. Lorsque l'on recherche la phosphorescence hypothétique en provoquant l'inversion par la lumière infrarouge, à la difficulté qui résulte de la très faible intensité de la lumière susceptible d'être émise, s'ajoute le fait que les radiations infrarouges impressionnent les plaques vierges de même qu'elles inversent les plaques impressionnées.

Pour y parer on a utilisé les moyens suivants, employés isolément ou simultanément :

1^o On a intercalé entre les deux plaques un écran de gélatine colorée « Wratten minus-red » qui arrête toutes les radiations de grande longueur d'onde à partir du rouge.

2^o La plaque réceptrice a été légèrement impressionnée avant l'emploi. Certains auteurs (1) soutiennent que cette opération, diminuant l'inertie de

(1) Voir notamment le rapport de MM. LABUSSIÈRE et LEBELLE au IV^e Congrès international de la Photographie, Paris, 1925.

la plaque, constitue une véritable sensibilisation aux lumières de courte longueur d'onde ; d'autre part, sur cette activation préalable, les radiations infrarouges produiraient une inversion et non une augmentation de l'impression.

3^o On a fait chevaucher l'action de la lumière infrarouge sur deux parties de la plaque émettrice, l'une impressionnée et l'autre non impressionnée, de manière à observer plus facilement une différence possible sur les parties correspondantes de la plaque réceptrice.

Au point de vue de la nature des plaques et modes d'impression, les expériences ont été variées comme dans le cas de l'action de la chaleur.

Quant à l'expérimentation elle-même, elle a porté sur les thèmes suivants :

a) Les deux plaques sont placées, gélatine contre gélatine, dans le châssis du spectrographe et reçoivent la partie du spectre filtrée par le verre rouge à l'oxyde cuivreux utilisé dans les expériences du début ;

b) les deux plaques, placées gélatine contre gélatine, sont exposées à la lumière d'une lampe à incandescence, derrière un verre à l'oxyde de manganèse.

35. **Résultats.** — Nous avons dit plus haut que, sur plusieurs centaines d'expériences, un très petit nombre seulement avaient donné quelques indices favorables.

Voici les conditions dans lesquelles ont été réali-

sées les deux expériences qui ont donné les résultats les plus encourageants.

1^o Les deux plaques sont des plaques Lumière étiquette violette, la plaque réceptrice étant vernie au dos. La plaque émettrice a été voilée en lumière blanche pendant 8 secondes, la plaque réceptrice a reçu un très léger voile sensibilisateur, les deux plaques ont été placées dans le chassis du spectrographe, les gélatines tournées l'une vers l'autre et séparées par l'écran Wratten minus-red.

On a fait agir sur la plaque émettrice la partie du spectre de l'arc au charbon filtrée par un verre rouge à l'oxyde cuivreux, pendant une demi-heure.

2^o La plaque émettrice est une plaque « Rouge Lumière » impressionnée pendant une demi-heure à l'aide d'une lampe à incandescence de 50 bougies placée à 50 centimètres derrière un cache en carton noir et un verre rouge à l'oxyde cuivreux.

La plaque réceptrice est une plaque « Opta Lumière ». Les deux plaques, non desséchées, ont été chauffées en contact direct, gélatine contre gélatine, pendant une heure à 140°. Le développement a été fait avec un révélateur à l'hydroquinone donnant de forts contrastes.

Le ramollissement de la gélatine a noirci intensément le centre des deux plaques; mais, sur les bords, une image très légère sur la plaque réceptrice correspond à l'image inversée sur la plaque émettrice.

Il semble donc possible d'admettre l'existence d'une luminescence accompagnant l'inversion. Mais

des recherches nouvelles sont nécessaires pour en confirmer l'existence, et mettre au point des conditions précises qui en permettent l'observation.

36. Sensibilité des plaques photographiques aux intensités lumineuses extrêmement faibles. — La raison la plus vraisemblable de ces échecs est que l'émission de lumière — si elle existe — est extrêmement faible.

Aussi nous a-t-il semblé intéressant de rechercher ce que donnait la photographie de lumières extrêmement faibles, mais connues, après des temps de pose considérables.

Un échantillon d'une telle source de lumière nous a été révélé par une communication de M. R. COUSTAL (1) : C'est la luminescence spontanée du nitrate d'uranium, excitée sur le sel lui-même par sa propre radioactivité. Cette émission de lumière est si faible que l'auteur qui l'a observée a dû rester dans l'obscurité pendant une heure et y habituer la vue avant de commencer à voir le phénomène. Celui-ci disparaît d'ailleurs lorsque le tube où se trouve le sel est placé à une distance suffisante de l'œil, telle qu'il y ait moins d'un photon émis par $1/10$ de seconde, dans l'angle solide défini par un point de la source et les bords de la pupille de l'observateur.

Une plaque photographique exposée au rayonnement du nitrate d'uranium est impressionnée à la fois par la luminescence émise et par la radioactivité

(1) C. R. t., 187, p. 1139 (1928).

qui l'excite ; il faut éliminer la seconde influence pour ne conserver que la première.

Si on place le sel dans un tube de cristal riche en plomb, posé par le fond sur la plaque, on obtient une tache ronde de la dimension du tube. Si on colle un papier noir sur une portion du fond du tube, la partie correspondante de la tache est supprimée.

Si, au contraire, on expose la plaque par l'ouverture du tube, un papier noir ne supprime pas la tache, mais l'atténue seulement. Et, sur la partie la plus dense, le dessin des bords du tube montre qu'une partie au moins du rayonnement reçu suit les lois de la réflexion et de la réfraction ordinaires.

Enfin, l'effet de deux épaisseurs de papier noir est le même que celui d'une seule.

Toutes ces expériences ont demandé des poses de 24 heures.

Il résulte de tout cela : 1^o Que le papier noir n'arrête pratiquement pas la radioactivité (puisque deux épaisseurs ou une ont le même effet) ;

2^o Que le cristal employé pour faire le tube arrête au contraire toute la radioactivité (puisque ce cristal plus un papier noir ne laisse subsister aucune impression).

3^o Que l'image obtenue à travers le cristal est due à de la lumière (puisque le rayonnement qui agit suit les lois ordinaires de la réflexion et de la réfraction).

Pour contrôler de façon décisive ces résultats il aurait été intéressant de photographier à distance cette lumière. Un essai avec un appareil d'ouverture

$f/6$, 3 à 50 centimètres et des plaques très sensibles n'a rien donné, après deux jours et demi de pose.

En impressionnant une même plaque en divers points en y posant le tube par le fond (c'est-à-dire en arrêtant toute la radioactivité et ne laissant passer que la lumière) on peut faire varier le temps de pose : les taches ont des densités variables qui permettent de tracer une courbe caractéristique. L'expérience, faite avec une plaque « Aviator Crumière », et des temps de pose en progression géométrique, de 2 heures à 64 heures, a donné un commencement d'image pour une pose de 4 heures.

Enfin, en disposant le sel d'uranium au fond d'une cuve à fond plat on a pu photographier la lumière émise à travers un coin photométrique, qui affaiblit la lumière émise dans un rapport connu. On peut alors se proposer de réduire de plus en plus l'intensité lumineuse en augmentant dans le même rapport le temps de pose, pour déterminer quelle lumière limite peut être décelée par un certain temps de pose. Ainsi, avec une plaque Aviator, on a trouvé qu'une pose de 6 jours décelait le 100^e de la lumière émise par le nitrate d'urane dans les conditions de l'expérience.

Si on compare deux courbes caractéristiques obtenues sur une même plaque dans les mêmes conditions pour deux temps de pose différents, on trouve que les deux courbes ne diffèrent pas seulement de position, l'une pouvant se déduire de l'autre par une translation parallèle à l'axe des intensités lumineuses, comme cela s'observe dans les expériences habituelles ;

les courbes diffèrent en plus par la forme de la région de sous-exposition laquelle diminue à mesure que le temps de pose augmente, le point de départ des deux

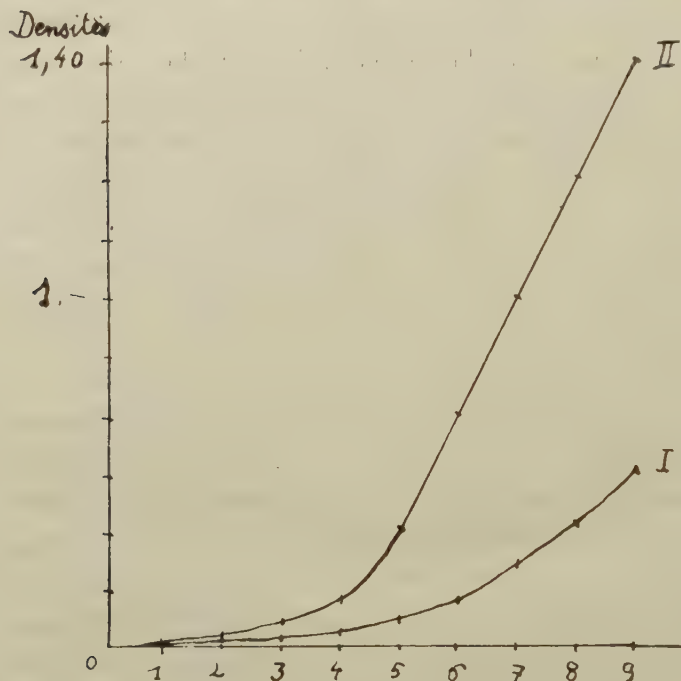


Fig. 12.

Courbes caractéristiques de la luminescence du nitrate d'urane à travers un coin photométrique, pour des temps de pose de 6(5) et 18 (11) jours.

courbes étant sensiblement le même. La figure 12 représente les courbes obtenues avec des temps de pose de 6 et 18 jours, sur une plaque « Aviator ».

Une expérience témoin était faite pour le plus grand temps de pose à travers un papier noir, pour contrôler l'absence d'action de la radioactivité.

Il est donc possible qu'en diminuant suffisamment l'intensité lumineuse, on puisse atteindre une limite en dessous de laquelle on n'obtient aucune impression, même lorsqu'on augmente indéfiniment le temps de pose.

Ce « seuil » du « seuil photographique », serait inférieur à $1/100^e$ de la lumière émise par le nitrate d'uranium dans les conditions des expériences qui précèdent, pour une plaque « Aviator ».

Si donc l'échec de nos expériences sur la phosphorescence des plaques photographiques inversées est seulement dû à la faiblesse de l'émission de lumière, celle-ci aurait une intensité inférieure à celle qui correspond au seuil défini plus haut. Ou, tout au moins, serait de cet ordre de grandeur, si on considère comme positives les quelques expériences que nous avons considérées plus haut comme « encourageantes ».

QUATRIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION MATHÉMATIQUE

37. Traduction mathématique de la solarisation. — Plusieurs études ont été faites pour établir l'équation mathématique de la courbe du noircissement photographique.

Nous signalerons en particulier les travaux de H. M. ELDER (1), CHANNON (2), SLADE et HIGSON (3), et de MM. FABRY et BUISSON (4).

La plupart de ces recherches se proposent surtout de représenter le début de la courbe caractéristique, c'est-à-dire la partie qui correspond aux usages pratiques de la plaque. Nous reviendrons sur ces travaux plus loin, pour les comparer aux résultats que nous allons exposer maintenant en transportant dans le

(1) *Kamera Club Journal*, t. VII (1893), p. 131 à 161.

(2) *The photographic Journal*, t. XLVI (1906), p. 216 à 227.

(3) *Proceeding of London*, t. XGVIII (1920), p. 154 à 170.

(4) *Journal de Physique*, t. V (1924), p. 97 à 104.

domaine mathématique notre théorie des phénomènes photographiques, et en particulier celle de la solarisation. Il est d'ailleurs rationnel de rechercher une équation qui représente toute la vie de la plaque photographique soumise à un rayonnement donné, et non pas seulement les premiers instants de cette vie, sous ce prétexte que ces premiers instants sont les seuls qui aient un intérêt pratique.

Pour établir notre équation nous allons raisonner comme on le fait dans l'étude des transformations radioactives. Nous nous garderons évidemment d'exagérer la portée de cette comparaison ; l'évolution d'un élément radioactif dans le temps est généralement considéré comme un phénomène entièrement déterminé par lui-même et indépendant de toute action extérieure, alors que la transformation d'une molécule d'AgBr ordinaire en AgBr activé (impression) puis celle d'AgBr activé en $\text{Ag} + \text{Br}$ (solarisation) est relative à un certain rayonnement et dépend par conséquent de son intensité et de sa longueur d'onde (1). D'autre part, l'évolution du sel sensible, dépend d'une foule de circonstances extérieures au premier rang desquelles l'influence encore très mal connue de la gélatine.

Nous rechercherons donc la loi suivant laquelle se transforme le bromure d'argent en fonction du temps,

(1) Il convient de noter toutefois que M. Jean PERRIN a émis l'hypothèse que la radioactivité serait déterminée par le rayonnement cosmique, ce qui la rapprocherait dans une certaine mesure de la photographie.

lorsqu'il appartient à une certaine plaque, est placé dans certaines conditions et soumis à un rayonnement d'intensité et longueur d'ondes données.

Soit n_0 le nombre de molécules de bromure d'argent d'une plaque qui sont susceptibles de subir l'action de la lumière (1). Soit n le nombre de ces molécules qui ont été activées au bout d'une durée d'exposition t . En désignant par k l'inverse de la vie moyenne d'une molécule ordinaire devenant activée, nous pourrons écrire, comme on le fait dans l'étude des transformations radioactives :

$$(1) \quad \frac{dn}{dt} = k(n_0 - n)$$

Mais, parmi les n molécules qui ont été activées, il y en a n' qui ont été solarisées pendant ce temps t . En désignant par k' l'inverse de la vie moyenne d'une molécule activée devenant solarisée, on peut encore écrire :

$$(2) \quad \frac{dn'}{dt} = k'(n - n')$$

L'intégration de l'équation (1) donne :

$$n = n_0 (1 - e^{-kt})$$

En portant cette valeur dans l'équation (2) et intégrant on trouve :

$$n' = n_0 \left(1 - \frac{k}{k - k'} e^{-k't} + \frac{k'}{k - k'} e^{-kt} \right)$$

(1) Ce sera le nombre total des molécules de la plaque, si toutes sont capables d'être activées ; comme il n'est pas certain qu'il en soit ainsi, il est préférable d'introduire la restriction qui précède, laquelle d'ailleurs ne complique pas le reste du raisonnement.

Si bien que, au bout du temps t , sur le nombre de molécules qui ont été activées, le nombre N de celles qui le sont restées est :

$$(3) \quad N = n - n' = n_0 \frac{k}{k - k'} (e^{-k't} - e^{-kt})$$

Comme la solarisation s'effectue beaucoup plus lentement que l'activation, k est beaucoup plus grand que k' , et :

$$(3 \text{ bis}) \quad N \approx n_0(e^{-k't} - e^{-kt})$$

38. Comparaison avec les données de l'expérience. — Cette différence de deux exponentielles est représentée par une courbe d'abord croissante, qui passe par un maximum, puis se rapproche asymptotiquement de la valeur zéro, ce qui traduit bien l'allure de la solarisation.

Peut-on pousser plus loin la comparaison ?

Quelle relation peut-on établir entre la courbe caractéristique de la plaque et la fonction N définie précédemment ?

La densité de la plaque développée est proportionnelle à la quantité d'argent réduit qu'elle renferme. Le développement chimique réduit plus ou moins complètement les cristaux de bromure d'argent qui renferment un nombre suffisant de molécules activées (1) ; le développement physique intéresse principalement l'argent réduit provenant des molécules solarisées.

(1) Nous reviendrons sur ce sujet dans la 5^e partie, § 44, en reprenant la théorie du développement.

Le noircissement qui résulte du développement chimique croît dans le même sens que N , et on peut, comme première approximation, admettre que leurs variations sont porportionnelles ; de même le noircissement qui résulte d'un développement purement physique peut être considéré comme proportionnel au nombre n' des molécules qui ont été successivement activées puis solarisées. En fait, tant pour le développement chimique que pour le développement physique, la réalité est probablement plus complexe, mais nous nous contenterons de la proportionnalité.

Si donc nous désignons par d la densité d'une région d'une certaine plaque, exposée dans des conditions définies, à l'action d'une certaine radiation pendant un temps, t , puis ayant subi un développement donné, on peut écrire que :

$$(4) \quad \frac{d}{D} = \alpha N + \beta n'$$

N et n' étant donnés par les équations (3) ou (3 bis) et (2), D étant la densité de la plaque lorsque tout le bromure d'argent qu'elle renferme est réduit, et les nombres α et β désignant des coefficients qui expriment la façon dont s'est effectué le développement (1).

(1) Si le développement est purement chimique $\beta = 0$, si le développement est purement physique, $\alpha = 0$; en réalité nous avons vu que presque tous les révélateurs sont à la fois physiques et chimiques, α et β existent en général l'un et l'autre.

39. **Identification de la courbe théorique avec une courbe de noircissement.** — Nous avons cherché à établir la concordance des courbes théorique et expérimentale, pour essayer en particulier de déterminer des valeurs numériques de k et k' .

La réalisation d'une courbe de noircissement permettant la comparaison soulève plusieurs difficultés.

L'expérience révèle tout d'abord qu'il faut faire varier le temps de pose dans un intervalle considérable, pour obtenir à la fois, sur une même plaque, des densités très faibles par impression et par solarisation. Par suite, si l'on veut que le temps de pose qui correspond au début de l'impression soit assez grand pour être mesuré, il est nécessaire de faire agir une lumière d'intensité assez faible, ce qui impose, pour obtenir la solarisation presque totale, un temps de pose tellement énorme qu'il rend l'expérience irréalisable.

On est par suite conduit à changer complètement la méthode d'impression de la plaque, et faire agir une lumière assez intense pendant un temps suffisant mais accessible, à travers un coin photométrique de constante assez élevée. Les caractéristiques d'une même plaque en fonction du temps de pose à éclairage constant et en fonction de l'intensité d'éclairage à temps de pose constant sont identiques comme forme et dimensions, pour un même ensemble de traitements, mais n'occupent pas la même position par rapport aux coordonnées : l'effet d'un éclairage

ment intense est plus important que celui d'un grand temps de pose.

Par suite, en réduisant l'intensité d'éclairement dans un certain rapport, on diminue davantage l'action de la lumière, qu'en réduisant le temps de pose dans le même rapport.

L'allure des courbes étant cependant la même, nous assimilerons la courbe en fonction des intensités, obtenue avec le coin photométrique, à celle qui aurait été donnée par la variation du temps de pose.

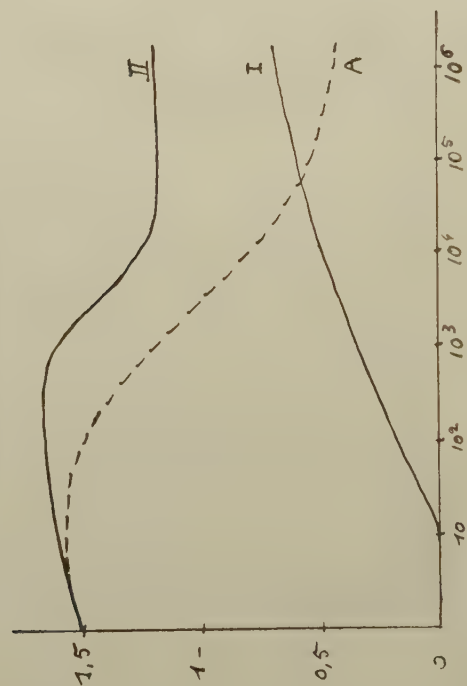
D'autres difficultés proviennent du développement.

Nous avons déjà fait observer que les révélateurs usuels, renfermant du sulfite de sodium, jouent partiellement le rôle de révélateurs physiques, et la discussion de l'équation (4) se trouve compliquée du fait que les coefficients α et β y jouent un rôle. Nous avons essayé d'éliminer cette difficulté par l'emploi de dissolvants de l'image latente, et en particulier l'application de la méthode indiquée au paragraphe 29, en opérant dans les conditions suivantes :

Une plaque 9×12 coupée en quatre bandes $2\frac{1}{4} \times 12$, est impressionnée derrière un coin photométrique permettant de faire varier l'intensité de 1 à $10^{6,25}$, à l'aide d'une lampe à incandescence de 200 bougies placée environ à 30 centimètres pendant 48 heures. Les quatre bandes, numérotées I, II, III, IV subissent les traitements suivants.

I et III sont traitées par une solution d'acide chromique à 5 % pendant 10 minutes.

Développement chimique



Développement physique



Fig. 13.

Comparaison des courbes de noircissement de la plaque développée et de l'argent réduit.

I et II sont développées à la paraphénylènediamine pendant une demi-heure.

III et IV sont développées dans un révélateur physique au mercure.

Après ces traitements, on trace les courbes de noircissement, lesquelles sont reproduites sur la figure 13.

Les courbes I et III sont relatives au seul argent réduit, elles correspondent donc aux équations :

$$y_2 = \beta n' \quad y'_2 = \beta' n'$$

β et β' représentant les coefficients de développement physique de la paraphénylènediamine et du révélateur physique au mercure.

Les courbes témoin II et IV sont relatives à l'ensemble de l'image latente et de l'argent réduit ; elles correspondent donc aux équations :

$$y = \alpha n + \beta n' \quad y' = \alpha' n + \beta' n'$$

α et α' représentant les coefficients de développement chimique des deux révélateurs.

En faisant la différence des ordonnées

$$y_1 = y - y_2 = \alpha n \quad y'_1 = y' - y'_2 = \alpha' n$$

on obtient les courbes A et B qui doivent représenter la variation du nombre des molécules activées, et qu'on doit pouvoir identifier avec la courbe prévue par le calcul.

Les courbes de la figure 13 donnent lieu à un certain nombre de remarques.

Si l'on fait les rapports :

$$\frac{y_1}{y'_1} = \frac{\alpha}{\alpha'} \quad \text{et} \quad \frac{y_2}{y'_2} = \frac{\beta}{\beta'}$$

on constate que les courbes A et B d'une part, I et III d'autre part, devraient pouvoir se déduire les unes des autres en multipliant leurs ordonnées par un rapport constant. Le rapport $\frac{\alpha}{\alpha'}$ doit être égal au rapport des ordonnées des points de départ des courbes II et IV, lesquels sont confondus avec ceux des courbes A et B, soit $\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{1,5}{0,8} = 1,9$.

Le rapport $\frac{\beta}{\beta'}$ doit être égal au rapport des ordonnées extrêmes des courbes I et III soit, $\frac{\beta}{\beta'} = \frac{0,7}{0,95} = 0,74$.

Or, si les deux couples de courbes ont bien la même allure générale, il n'est pas possible de les déduire les unes des autres comme nous venons de le prévoir. Ce qui nous confirme que les hypothèses faites plus haut sont effectivement trop simples et qu'on ne peut pas considérer α et β , α' et β' comme de simples constantes. L'action des dissolvants de l'image latente permet de faire des comparaisons d'ordre qualitatif, mais non des comparaisons quantitatives ou mathématiques.

La courbe IV représente aussi un phénomène que nous n'avions pas encore rencontré, mais qui a été souvent signalé sous le nom de « seconde inversion », c'est la remontée de la courbe de solarisation pour les intensités les plus grandes, après avoir passé par un minimum. L'analyse que nous venons de faire confirme l'explication la plus généralement admise de ce

phénomène, à savoir qu'il est dû à l'argent réduit, renforcé par développement physique : la courbe passe par un maximum puis par un minimum, parce qu'elle est la somme de deux autres courbes dont l'une croît d'abord, et décroît ensuite, plus vite que la seconde ne croît. La courbe II passe par le maximum, mais non par le minimum, parce que la décroissance de I est moins rapide que la décroissance de A, alors que la croissance de III est plus rapide que la décroissance de B.

40. **Emploi de plaques à émulsion diluée.** — Les constatations que nous venons de faire nous empêchent d'employer l'action des dissolvants de l'image latente pour obtenir une courbe expérimentale susceptible d'être identifiée avec la courbe mathématique définie au paragraphe 37.

Nous avons résolu le problème en utilisant des plaques à émulsion diluée.

Un rayon lumineux tombant perpendiculairement sur une plaque ordinaire du commerce rencontre plusieurs grains de bromure d'argent, ce qui présente un double inconvénient. D'abord, la lumière étant progressivement absorbée, les grains qui sont dans la profondeur de l'émulsion subissent une action de la lumière moins intense que ceux de la surface, et la loi d'évolution varie à mesure que l'on pénètre dans l'épaisseur de la couche sensible. D'autre part, cette évolution est plus lente pour les grains situés en profondeur, qui ne sont solarisés que beaucoup plus tard.

Dans l'ensemble, on obtient une variation plus compliquée et plus lente. Dans les expériences du paragraphe précédent, on constatera ainsi que, malgré une variation d'intensité dans le rapport de 1 à $10^{6,25}$ on n'a pas réussi à obtenir toute la courbe de solarisation ; alors que le début de la courbe est déjà très loin de l'origine, l'extrémité n'a pas encore atteint la fin de la solarisation.

Nous avons au contraire obtenu de bons résultats avec des plaques photographiques dont l'émulsion renfermait environ 10 fois moins de matière sensible par unité de surface que les émulsions ordinaires, et que nous devons à l'obligeance de MM. Grieshaber et C^{ie} (produits « As de trèfle ») qui ont bien voulu nous les préparer spécialement et les mettre gracieusement à notre disposition.

Avec ces plaques, une pose de 2 minutes à 50 centimètres d'une lampe à incandescence de 50 bougies suffit pour obtenir une solarisation presque totale. En interposant un coin photométrique convenable, on a pu faire varier, sur la même plaque, les intensités d'éclairement dans le rapport de 1 à $10^{7,5}$, variations d'intensité que nous assimilerons à des variations de temps de pose dans le même rapport, l'unité de temps étant :

$$\frac{2 \text{ min.}}{10^{7,5}} = \frac{120 \text{ sec.}}{10^{7,5}} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

La plaque a été développée à l'oxalate ferroso-potassique, qui n'agit pas comme développeur physique.

La courbe de noircissement a été tracée en faisant l'enregistrement de la plaque au microphotomètre de MM. LAMBERT et CHALONGE ; c'est la courbe en trait plein de la figure 14.

En faisant coïncider le mieux possible avec cette

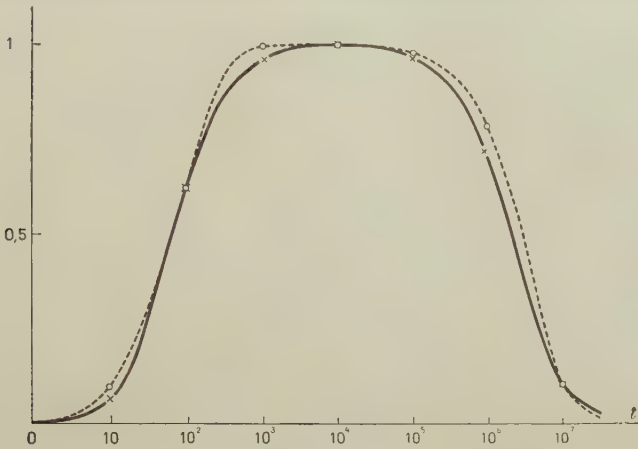


Fig. 14.

Courbes expérimentale et théorique du noircissement.

courbe celle qui représente la variation de la fonction

$$\frac{N}{n_0} = e^{-k't} - e^{-kt}$$

on a obtenu la courbe pointillée de la figure 14 qui correspond aux valeurs suivantes de k et k' :

$$k = 9,6 \cdot 10^{-3} \quad k' = 2,3 \cdot 10^{-7}$$

c'est-à-dire à des vies moyennes, pour la molécule ordinaire devenant molécule activée :

$$\theta = \frac{1}{k} \times 3,8 \times 10^{-6} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ seconde}$$

et pour la molécule activée devenant solarisée :

$$0' = \frac{1}{k'} \times 3,8 \times 10^{-6} = 16,5 \text{ sec.}$$

41. **Comparaison avec les autres études mathématiques de la courbe de noircissement.** — Comme nous l'avons signalé plus haut, les études précédentes sur l'équation de la courbe de noircissement portent surtout sur le début de cette courbe, qu'on a essayé de représenter avec le maximum d'exactitude en tenant compte d'un nombre aussi grand que possible de facteurs et en particulier de la pénétration de la lumière dans l'épaisseur de la couche sensible.

Toutes les équations établies sont des fonctions exponentielles. Dans certains travaux, et en particulier celui de J. CHANNON, le grand nombre de phénomènes dont on a voulu tenir compte introduit de nombreuses constantes, qui compliquent beaucoup la forme de la fonction. Le résultat est d'ailleurs douteux, si l'on en juge par la vivacité des critiques adressées à l'auteur à la suite de son mémoire. Il nous a semblé préférable de chercher à traduire mathématiquement l'allure générale du phénomène plutôt que ses moindres détails.

Une des courbes de J. CHANNON dépasse le seuil de la solarisation. La seule des études rappelées précédemment qui envisage systématiquement la solarisation est celle de H. M. ELDER, qui aboutit à une équation analogue à celle que nous venons d'établir, en raisonnant aussi sur l'hypothèse d'une transfor-

mation successive de la substance sensible en image latente et de celle-ci en image solarisée.

Mais cet auteur ne propose aucune interprétation ni de la nature de cette double transformation, ni de ses rapports avec les quanta absorbés.

Nos résultats se rencontrent donc avec ceux de H. M. ELDER, en les précisant, et leur donnant un sens plus approfondi.

42. **Conclusion.** — La concordance des courbes expérimentale et théorique n'est pas parfaite. Les hypothèses simplificatrices faites plus haut peuvent justifier l'écart observé, en particulier celle qui admet la proportionnalité de la densité de la plaque développée au nombre de molécules activées.

En effet, si la lumière agit sur les molécules, ce qui compte pour le développement, ce sont les grains ; un grain est ou n'est pas développable suivant qu'il renferme ou non un certain nombre de molécules activées.

Le grain est totalement réduit dès que le nombre voulu est atteint et que ce nombre soit ou non largement dépassé, comme si toutes les molécules avaient été activées. Si le nombre nécessaire n'est pas atteint le grain n'est pas réduit du tout, et les molécules activées qu'il renfermait sont perdues. Il est évidemment trop simples d'admettre qu'il y a une compensation exactement proportionnelle entre les deux cas.

D'autre part, notre expérience a été faite en lumière blanche, c'est-à-dire que les vies moyennes cal-

culées sont relatives à un ensemble de radiations qui n'agissent pas toutes de la même façon. Il serait intéressant de faire des séries d'expériences en lumière monochromatique. En comparant les vies moyennes correspondant à des longueurs d'onde différentes, pour une énergie rayonnée constante, on pourrait déterminer exactement les longueurs d'onde maxima d'activation et de solarisation, c'est-à-dire les fréquences ν et ν' dont il a été question plus haut : ce seraient les longueurs d'onde pour lesquelles les vies moyennes sont les plus courtes.

Enfin, la méthode de calcul employée plus haut pourrait être adaptée à l'inversion dans le rouge et l'infrarouge, et la confrontation d'une courbe théorique avec une courbe expérimentale permettrait de préciser les lois du phénomène.

CINQUIÈME PARTIE

EXTENSIONS POSSIBLES DE LA THÉORIE

Dans les chapitres précédents nous avons décrit et étudié expérimentalement, un certain nombre de phénomènes qui nous ont permis de formuler et de contrôler une théorie générale de la photographie. Nous avons laissé en dehors de cette étude un nombre beaucoup plus grand d'autres phénomènes connus.

Des expériences nombreuses — que nous n'avons pas entreprises — pourraient être réalisées à leur sujet. Nous voulons, pour terminer cet exposé, indiquer seulement de quelles manières on peut concevoir certains de ces phénomènes dans le cadre de notre théorie générale, et quelles expériences permettraient de confirmer, rectifier ou infirmer nos hypothèses.

A. DÉVELOPPEMENT DE L'IMAGE LATENTE

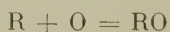
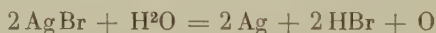
43. **Le développement photographique.** — Le seul moyen infailible que l'on possède pour déceler l'existence, dans une plaque photographique, d'une « image

latente » est de la « développer », c'est-à-dire de la faire réagir sur un bain réducteur convenable ou « révélateur ». Dans ce bain, les molécules activées sont réduites à l'état d'argent métallique, et la réduction s'étend à l'ensemble du grain qui les renferme.

Presque tous les révélateurs sont constitués principalement par le mélange en solution d'un réducteur organique (par exemple l'hydroquinone) et d'un réducteur minéral (généralement le sulfite de sodium). On y joint souvent un alcali et du bromure de potassium qui jouent un rôle secondaire.

Le bain doit avoir un potentiel de réduction assez élevé pour entrer en réaction avec les molécules activées, mais insuffisant pour réagir sur les molécules ordinaires.

44. Rôle des molécules activées. — La réaction des molécules activées sur le révélateur peut être schématisée par l'ensemble des équations suivantes, le réducteur organique étant représenté par R :



L'alcali ajouté au bain neutralise l'acide bromhydrique et facilite la réaction ; au contraire, le bromure de potassium la ralentit. Les molécules activées entrent spontanément en réaction parce qu'elles correspondent à un niveau d'énergie supérieure ; cette énergie, et celle qui résulte de la réaction avec le révéla-

teur, absorbées par une molécule voisine l'amènent à l'état activé, et lui permettent de réagir à son tour sur le révélateur. La réaction se poursuit ainsi de proche en proche, à partir des molécules activées et s'étend à l'ensemble du grain, constituant ce que l'on appelle une « réaction par chaîne ».

On comprend ainsi que le développement puisse s'étendre totalement à tout grain sur lequel il a commencé à s'effectuer. Au contraire, la chaîne ne peut pas se transporter d'un grain sur l'autre, leurs distances étant trop considérables.

Par contre, il est possible que l'existence d'un nombre minimum de molécules activées soit nécessaire pour que la chaîne puisse être amorcée.

45. **Affaiblissement de l'image latente.** — Pour qu'un bain réducteur puisse pratiquement servir de révélateur il faut donc, non seulement qu'il puisse entrer en réaction avec les molécules activées, mais encore qu'il amorce avec elles une chaîne capable de se développer jusqu'à réduction totale du grain.

Un réducteur qui remplit la première condition sans remplir la seconde, commence le développement, mais laisse la chaîne s'éteindre progressivement. Une plaque impressionnée, traitée par un tel réducteur, puis par un vrai révélateur donnera une image finale affaiblie par rapport à celle qu'aurait donné la même plaque, traitée directement par le révélateur. C'est ce qui explique le rôle d'*affaiblissement de l'image latente* que jouent certains réducteurs : en réalité, cet

affaiblissement peut-être considéré comme un « développement avorté ».

Les affaiblisseurs de l'image latente ont donné lieu à de nombreuses études et observations; M. LUPPO-CRAMER en particulier a fait sur ce sujet un nombre considérable d'expériences (1).

Nous signalerons seulement qu'on peut utiliser comme bain affaiblisseur une solution d'hydroquinone pure ou mieux de paraphénylènediamine pure, substances qui deviennent précisément des révélateurs lorsqu'on les additionne de sulfite de sodium ou d'un alcali.

Ainsi, l'hydroquinone et le sulfite de sodium ne peuvent pas, séparément, jouer le rôle de révélateur, au sens usuel du mot (2).

Mais l'hydroquinone amorce un développement qui avorte aussitôt et qui affaiblit *légèrement* l'image latente par rapport à un développement ultérieur; en mélangeant le sulfite et l'hydroquinone, la chaîne se forme et le développement se poursuit normalement.

Si cette explication est juste, l'argent réduit par l'amorce de développement doit être décelable par les procédés analogues à ceux qui nous ont permis d'étudier le noircissement direct qui accompagne la solarisation. En particulier, le développement physique après fixage d'une plaque solarisée doit donner une

(1) Voir notamment, *Science et Industrie Photographiques*, t. II (1923), p. 375.

(2) Nous avons vu au § 25 que le sulfite de sodium agissant pendant un temps très long est un fixateur légèrement révélateur.

densité différente après le traitement à l'hydroquinone ; en même temps, le seuil de la solarisation doit être avancé.

La densité obtenue par développement physique après fixage est la somme des densités qui résultent du développement de l'image latente et du renforcement de l'image argentique directe. L'action de l'hydroquinone diminue la première et augmente la seconde ; le résultat final dépend de l'importance relative des deux modifications.

L'expérience vérifie les prévisions qui précèdent et révèle que la variation de densité finale est une *augmentation*, l'image argentique étant relativement plus augmentée que l'image latente n'est réduite. L'hydroquinone est un mauvais affaiblisseur de l'image latente ; elle réagit d'ailleurs mal, un équilibre s'établissant très vite entre elle et son produit d'oxydation. L'addition de sulfite de sodium détruit cet équilibre à mesure qu'il se produit et provoque la formation d'une chaîne de réactions : le mélange est un révélateur.

La figure 15 représente les résultats d'une expérience faite avec l'hydroquinone.

Une plaque étant coupée en trois bandes égales, celles-ci sont impressionnées simultanément derrière un coin photométrique, de telle manière que la solarisation soit atteinte.

L'une des plaques (1) a été trempée pendant 1 heure dans une solution d'hydroquinone à 1 gr. 5 % ;

une autre (2) a séjourné pendant le même temps dans une solution à 12 gr. 5 % de sulfite de sodium ;

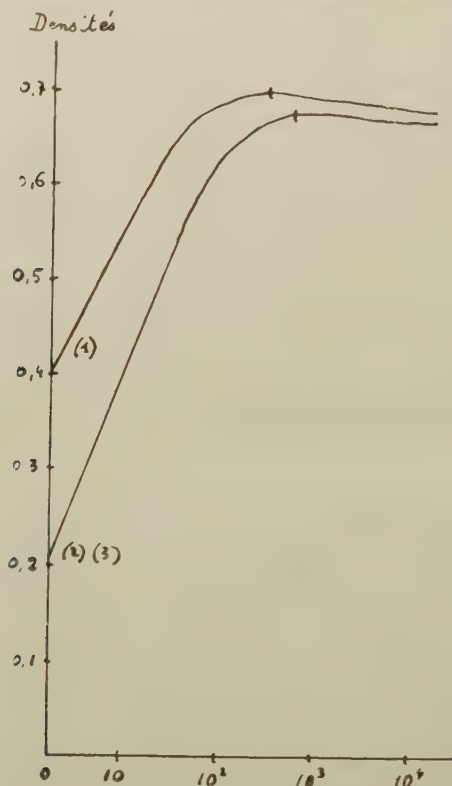


Fig. 15.

Action de l'hydroquinone
sur une plaque solarisée.

la dernière (3) servant de témoin, a été mise dans de l'eau distillée.

Les trois plaques ont ensuite été fixées et développées physiquement, dans le même bain de révé-

lateur au mercure. Les courbes de densité sont représentées sur la figure 15 ; on constate l'identité des plaques (1) et (2), mais la plaque (3) a une densité nettement supérieure et le seuil de solarisation est avancé de $10^{2,75}$ à $10^{2,5}$.

Il apparaît donc que *l'affaiblissement de l'image latente par l'hydroquinone est au développement ce que la solarisation est à l'impression normale.*

46. **Affaiblissement de l'image latente par la paraphénylènediamine.** — Les mêmes résultats peuvent être vérifiés avec beaucoup plus de netteté encore avec la paraphénylènediamine. L'amorce de développement est suffisant pour qu'il soit visible à l'œil, au cours du traitement destiné à affaiblir l'image latente, et cet affaiblissement est beaucoup plus notable.

Une plaque étant découpée en six bandes égales, celles-ci sont impressionnées derrière un coin photométrique, avec un temps de pose normal, et sont soumises ensuite aux traitements suivants :

Les bandes (1) et (4) sont gardées comme témoins.

Les bandes (2) et (5) sont traitées pendant 2 minutes par une solution à $\frac{1}{2.000}$ de paraphénylènediamine.

Les bandes (3) et (6) sont traitées pendant 30 minutes par la même solution.

Les bandes (4), (5) et (6) sont ensuite traitées pendant 10 minutes par l'acide chromique, pour dissoudre l'image latente.

Enfin, toutes les plaques sont développées simultanément dans un révélateur à la paraphénylènediamine additionnée de sulfite de sodium.

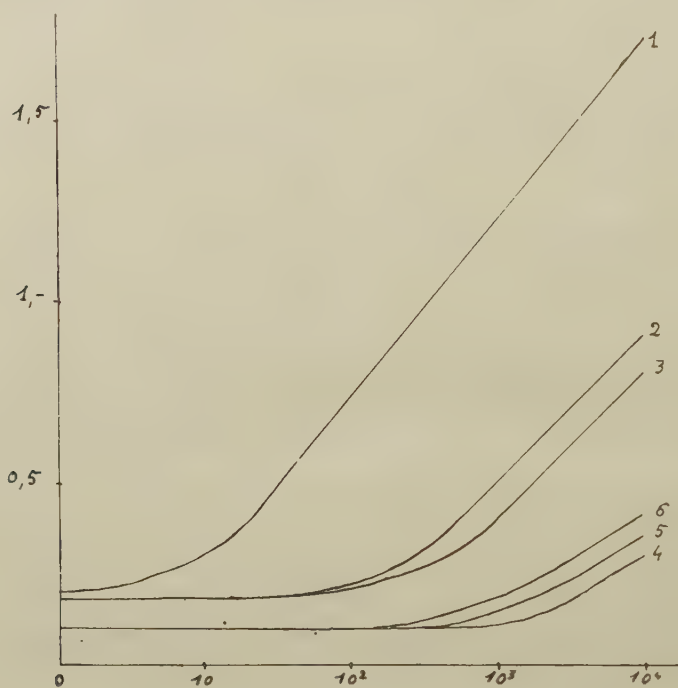


Fig. 16.

Affaiblissement de l'image latente par la paraphénylènediamine.

Les courbes de noircissement ont été rassemblées sur la figure 16.

On y constate un affaiblissement considérable des images totales (2) et (3) par rapport au témoin (1) et au contraire une augmentation des images directes (5) et (6) par rapport au témoin (4).

Une seconde expérience peut être faite maintenant

sur des plaques solarisées. Une plaque étant découpée cette fois en 8 bandes égales, les bandes :

(1), (3) et (7) sont gardées comme témoins ;

(2), (4), (6) et (8) sont traitées pendant 30 minutes à la paraphénylènediamine ;

(3), (4), (7), (8) sont traitées ensuite par l'acide chromique ;

(1), (2), (3), (4) sont développées chimiquement avec un révélateur à la paraphénylènediamine additionnée de sulfite de sodium ;

(5), (6), (7), (8) sont développées après fixage, avec un révélateur physique au mercure.

Les courbes de la figure 17 montrent les résultats de l'expérience.

Ici, les courbes (2) et (6) sont beaucoup affaiblies par rapport aux témoins (1) et (5). La paraphénylènediamine est un excellent affaiblisseur de l'image latente.

Par contre, les courbes (4) et (8) sont renforcées, la première en particulier, par rapport aux témoins (3) et (7).

Enfin, les seuils de solarisation sont avancés dans les deux cas.

Le traitement par l'acide chromique dissout encore ici l'image latente, ainsi que le noircissement résultant de sa réduction partielle par la paraphénylènediamine. Il respecte encore l'image directe due à la solarisation. Nous discuterons cette remarque plus loin, en même temps que l'objection de P. VILLARD rappelée au paragraphe 22.

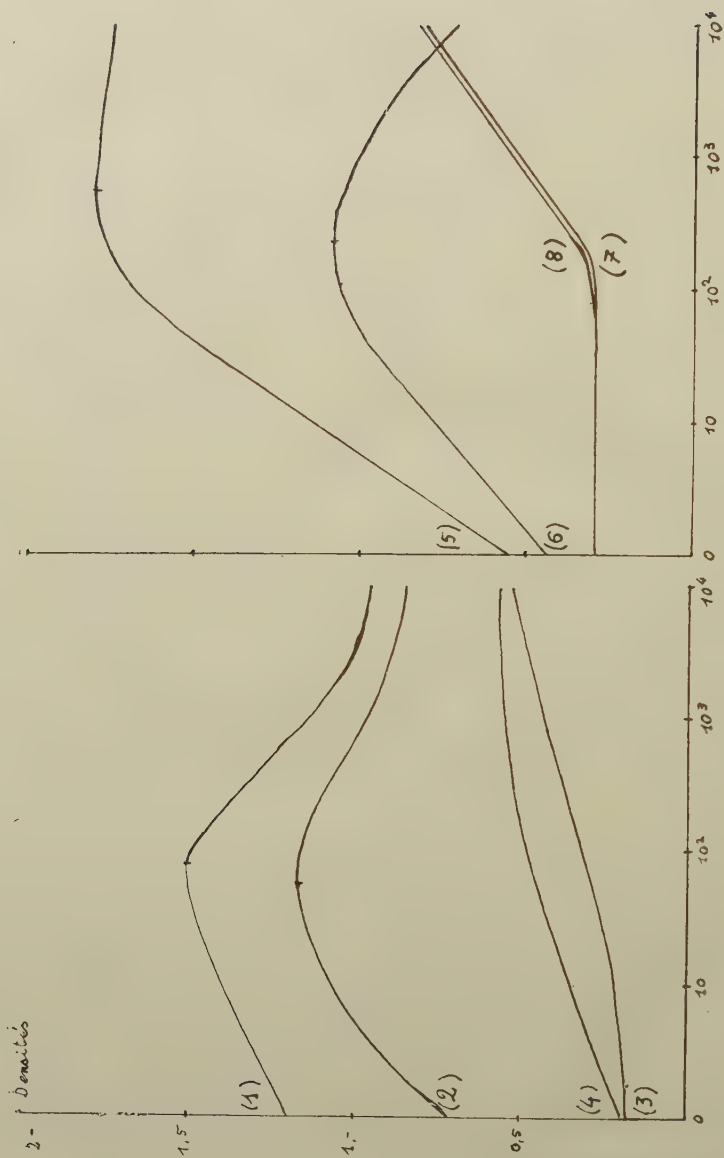


Fig. 17.

Action de la paraphénylènediamine sur des plaques solarisées.

Les expériences qui viennent d'être exposées ne doivent être considérées que comme des indications. La vérification de nos hypothèses relatives à l'extension de [notre théorie des phénomènes photographiques aux lois du développement devrait comporter une confrontation systématique de l'évolution des plaques au contact des révélateurs et des affaiblisseurs de l'image latente avec le potentiel de réduction des bains employés, et avec les lois des réactions par chaîne.

B. DESTRUCTION DE L'IMAGE LATENTE

47. **Action des oxydants sur l'image latente.** — Au cours de l'exposé fait plus haut des expériences de dissolution de l'image latente par les bains oxydants, nous avons été amenés à exprimer (paragraphe 29) la conclusion suivante : *les oxydants destructeurs et les réducteurs révélateurs sont des réactifs similaires, mais de signes contraires, de l'image latente.*

Il est facile, en effet, d'interpréter la destruction des molécules activées, par un raisonnement semblable en tous points à celui que nous avons exposé au paragraphe 44 pour expliquer leur développement.

Désignons par AO un bain oxydant, O représentant un atome d'oxygène susceptible d'être cédé et A, le reste de la molécule. Trempons dans ce bain une plaque photographique impressionnée dans certaines de ses parties ; si son potentiel d'oxydation est convenable, le bain ne réagira pas sur les molécules ordi-

naires deAgBr, mais se combinera aux molécules activées, dont le niveau d'énergie est supérieur, suivant une réaction que nous pourrions ainsi schématiser :



L'ensemble $\text{Ag}^2\text{O} + \text{A}$ se combinera à l'acide du bain pour donner des sels en solution ; les molécules activées seront détruites, et l'argent qu'elles contenaient, entraîné dans le bain.

Mais l'action de la lumière a solarisé aussi un certain nombre de molécules : le grain de bromure d'argent renfermait, au moment où nous l'avons traité par le bain oxydant non seulement un réseau cristallin de molécules deAgBr, ordinaires ou activées, mais aussi un réseau cristallin d'argent. L'ensemble forme un couple électrique AgBr — Ag et la f. é. m. de contact, entraînant l'ion oxydant sur l'électrode AgBr, l'éloigne de ce fait de l'électrode Ag. Et c'est ce qui explique pourquoi l'image argentique directe résiste à l'action des oxydants : elle est en quelque sorte protégée par la présence, à son contact, de l'image latente, qui draine vers elle l'action du bain destructeur ; un peu comme le paratonnerre protège de la foudre, en attirant à lui l'électricité du ciel.

Cette protection subsiste, tant que dure le contact AgBr-Ag, même si un développement, physique ou chimique, modifie les quantités des deux corps en présence. L'action de la paraphénylènediamine pure sur une plaque solarisée est particulièrement instructive à cet égard ; nous avons vu qu'elle révèle lente-

ment l'image latente par développement chimique et l'image argentique solarisée par développement physique. Si on interrompt ce double développement par un traitement oxydant, tout ce qui touche au bromure d'argent, c'est-à-dire les molécules activées qui subsistent et l'argent de celles qui ont été développées, sont détruits ; au contraire, ce qui touche aux molécules solarisées, c'est-à-dire l'argent réduit directement par la lumière et celui qui s'y est ajouté par développement physique, subsistent.

Mais la protection cesse en même temps que le contact AgBr-Ag . Une plaque solarisée ayant subi ou non un commencement de développement, mais ayant été mise en contact, même très peu de temps, avec un bain d'hyposulfite de sodium, voit l'argent qu'elle renferme, quelle qu'en soit l'origine, dissout intégralement et instantanément par un des bains oxydants que nous avons étudiés plus haut. Le fixateur a séparé l'argent du bromure d'argent, et a supprimé de ce fait le rôle protecteur que le contact du second remplissait à l'égard du premier.

Ainsi se trouvent conciliées nos diverses observations, avec celles que P. VILLARD nous avait opposées (paragraphe 22).

C. SENSIBILISATEURS CHROMATIQUES.

48. **Théorie des sensibilisateurs.** — Les sensibilisateurs chromatiques sont des substances qui ont la propriété d'augmenter considérablement la sensibilité de la

plaque photographique à certaines couleurs du spectre. Ainsi, une plaque ordinaire, trempée dans une solution d'éosine, devient aussi sensible à la lumière jaune qu'elle l'était à la lumière bleue ou violette.

Si on examine de plus près cette propriété, on constate que la zone de sensibilisation correspond à la bande d'absorption de l'éosine. MM. Jean et Francis PERRIN ont fourni une explication de ce phénomène, en même temps que de diverses propriétés des substances fluorescentes (1).

La fluorescence elle-même s'explique de la manière suivante.

Une molécule d'éosine, par exemple, soumise à l'action d'une lumière convenable, absorbe la bande des radiations avec lesquelles elle se trouve en résonance et passe à un niveau d'énergie supérieur instable, d'où elle retombe immédiatement à l'état ordinaire en réémettant l'énergie lumineuse qu'elle venait d'absorber.

Mais il se peut que ce processus simple soit troublé. Si, par exemple, une substance capable de réagir chimiquement se trouve en présence du corps fluorescent : les molécules à l'état activé (ou tout au moins une fraction d'entre elles) n'ont pas eu le temps de reprendre l'état ordinaire qu'elles sont entrées en réaction avec le réactif ajouté. Elles ne réémettent pas la lumière absorbée, la fluorescence est diminuée, et

(1) *Réunion Internationale de Chimie Physique*, octobre 1928 (p. 354 à 382).

même, la substance fluorescente est progressivement détruite.

Dans d'autres cas, sans qu'il y ait réaction, l'énergie absorbée par la molécule fluorescente est captée par une molécule du solvant qui la dilapide en chaleur. La luminescence est réduite, sans destruction de la matière fluorescente.

La sensibilisation chromatique s'explique de la même manière. Lorsque des molécules d'éosine, excitées par la lumière, se trouvent au voisinage de molécules d'AgBr ordinaires, elles peuvent perdre l'énergie qu'elles ont absorbée en induisant le bromure d'argent voisin. L'éosine sert ainsi de relais entre des radiations lumineuses difficilement absorbables et la substance sensible ; elle « digère » en quelque sorte la lumière, pour le compte du sel d'argent, qui, activé indirectement, deviendra capable de réagir sur un révélateur.

Pour vérifier cette explication, il y aurait lieu, d'abord, d'établir avec précision les relations qui peuvent exister entre la région de noircissement des plaques sensibilisées, la bande d'absorption du sensibilisateur et son spectre de fluorescence. Il faudrait examiner aussi la loi du noircissement sous l'action de la lumière, en présence du sensibilisateur, faire varier la concentration du colorant et comparer la variation corrélatrice de ses propriétés sensibilisatrices et de fluorescence.

Il faudrait encore rechercher si, au contact de la substance photographique sensible de la plaque, le

colorant perd une fraction de ses propriétés fluorescentes.

Il y aurait lieu, enfin, de faire une étude parallèle à l'égard des désensibilisateurs chromatiques.

D. NATURE DE L'IMAGE LATENTE.

Nous avons, à plusieurs reprises, au cours de cet exposé, précisé que nos recherches portaient exclusivement sur le processus de formation, évolution ou destruction de l'image latente, et non sur sa nature. Nous nous sommes volontairement gardé de formuler aucune hypothèse, sur la différence qui distingue les molécules activées C des molécules ordinaires A, et sur l'état fugitif B par lequel elles passent.

Au terme de cette étude, nous croyons devoir sortir de cette réserve et indiquer comment nous concevons la nature de l'image latente.

49. **Nature des molécules d'AgBr activées.** — Le bromure d'argent à l'état ordinaire est un réseau cristallin dont les nœuds sont des ions Ag^+ et Br^- alternés. En réalité, ce que nous avons appelé une « molécule ordinaire » d'AgBr n'a pas d'existence distincte, chaque ion Ag^+ ou Br^- n'étant pas plus spécialement lié à l'un quelconque des autres ions Br^- ou Ag^+ qui l'environnent. Mais on peut conserver cette dénomination pour faciliter le langage : *La locution « molécule ordinaire » désignera l'ensemble de deux*

ions Ag^+ et Br^- occupant deux nœuds voisins du même réseau cristallin.

Nous nous rallierons à l'hypothèse déjà ancienne (1) suivant laquelle l'activation d'une molécule par la lumière résulte d'un effet photoélectrique subi par l'ion Br^- : Un électron se trouve chassé de l'ion Br^- , et va se fixer sur l'un des ions Ag^+ voisins, qui devient un atome Ag. Ce que nous avons appelé une « *molécule activée* » serait donc constitué par un atome Br et un atome Ag occupant deux nœuds voisins du réseau cristallin.

Les quanta $h\nu$ et $h\nu'$ correspondraient aux énergies d'ionisation du brome et de l'argent. L'inversion serait déterminée par les actions qui font revenir l'électron de l'argent sur le brome et rétablissent l'ionisation de tous les éléments du réseau.

La solarisation résulterait du rassemblement des atomes de brome à l'état moléculaire, et des atomes d'argent, sous forme d'un réseau cristallin de ce métal; ce serait une transformation non réversible.

Quant à l'état fugitif B, transitoire entre les états « ordinaires » A et « activé » C, il correspondrait au temps extrêmement court pendant lequel l'électron mobile ayant quitté l'ion Br^- n'a pas encore rejoint l'ion Ag^+ .

50. **Expériences de contrôle.** — Les résultats expérimentaux exposés au cours de ce travail sont compa-

(1) S.-E. SHEPPARD et A.-P. TRIVELLI, *Phot. Journ.*, 61 (1921) p. 403.

tibles avec les hypothèses qui précèdent, mais ne les imposent pas formellement.

D'autres expériences sont nécessaires pour les vérifier ; voici celles que nous avons envisagées :

1° Ayant déterminé les fréquences lumineuses d'activation maximum du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent, ν_{Cl} , ν_{Br} , ν_{I} , c'est-à-dire les fréquences les plus capables d'arracher un électron aux ions Cl^- , Br^- et I^- , appartenant à des réseaux cristallins AgCl , AgBr , AgI , vérifier que les quanta correspondants $h\nu_{\text{Cl}}$, $h\nu_{\text{Br}}$, $h\nu_{\text{I}}$, sont bien entre eux comme les énergies d'ionisation des halogènes correspondants, sous réserve des perturbations qui pourraient résulter d'une certaine déformation des ions dans les halogénures d'argent correspondants.

On pourrait comparer de même le quantum d'inversion $h\nu'$ à l'énergie d'ionisation de l'argent.

2° Vérifier, en utilisant le principe des expériences de POHL, que les durées d'illumination nécessaires pour obtenir la coloration « atomique », puis la coloration « colloïdale » du chlorure, du bromure, et de l'iodure d'argent, correspondent aux vies moyennes des molécules ordinaires devenant activées, et des molécules activées devenant solarisées.

3° Faire l'étude dynamique du mouvement de l'électron mobile entre les ions Br^- et Ag^+ et chercher des relations entre les résultats que ce calcul pourrait donner et la sensibilité des sels d'argent ou les propriétés de l'image latente.

51. Images produites par d'autres causes que la lumière.
— Les radiations lumineuses comprises entre le proche infra-rouge et l'ultra-violet ne sont pas les seules causes susceptibles d'impressionner les plaques photographiques.

Outre de nombreuses substances capables de produire ce que l'on appelle des « voiles chimiques » (1), tous les rayonnements corpusculaires (rayons α , rayons β , rayons positifs, rayons cathodiques) ou électromagnétiques de courte longueur d'onde (rayons X, rayons γ) impressionnent la plaque photographique et sont couramment étudiés par ce moyen.

D'autre part, d'autres renversements de l'image ont été observés en combinant de diverses manières les actions de ces différents rayonnements entr'eux ou avec la lumière ultraviolette, visible ou infrarouge.

Ces renversements sont-ils analogues à l'inversion, à la solarisation ou sont-ils des phénomènes différents dans leur essence même ? L'image latente qui correspond à ces rayonnements doit-elle être considérée comme de même nature que celle qui est produite par la lumière ordinaire, ou en diffère-t-elle par quelque propriété fondamentale ?

Ce sont des questions que nous n'avons pas examinées, et que nous laisserons sans réponse, mais qui nous paraissent mériter d'être confrontée avec celles qui ont été étudiées ici.

(1) Nous avons signalé au § 33 le voile produit par le contact assez prolongé d'une feuille de carton contre la plaque.

CONCLUSION

Depuis 1825, date de la découverte des premiers phénomènes photographiques par NIEPCE, le problème de l'explication de l'action de la lumière sur les sels d'argent se pose. La découverte et la généralisation de l'emploi des plaques au gélatino-bromure d'argent, a rendu le problème plus aigu encore, sous la forme que l'on a appelée « le mystère de l'image latente ».

En 114 ans, des recherches en nombre considérable ont été entreprises, de multiples théories, voisines ou contradictoires ont été proposées. Des résultats très importants ont été acquis et on peut considérer que le problème est, sinon résolu, du moins très près de l'être.

Mais s'il est des travaux de recherches qui ont fait progresser la question, il en est d'autres qui l'ont compliquée. Une masse énorme de faits a été accumulée en plus d'un siècle ; et il faut tout expliquer ! On ne manque pas de documents, ils sont plutôt trop abondants.

Or, la plupart des recherches entreprises sur la pho-

tographie l'ont été dans un but pratique : on a cherché beaucoup plus à améliorer la plaque comme instrument, qu'à expliquer le mécanisme des actions qu'elle subit. D'où la multitude d'expériences et de mesures entreprises sur la sensibilité des émulsions, leur contraste, les modes de développement, etc. Dans l'étude des courbes caractéristiques, on s'est surtout occupé du voisinage de l'origine qui seul est utilisable pratiquement.

Les recherches sur l'action qu'exerce la lumière sur les halosels d'argent doivent être entièrement dégagées de ces préoccupations utilitaires.

Un phénomène qui n'a aucun intérêt pratique peut être fondamental au point de vue de la théorie de l'image latente.

Ainsi, il est certainement aussi important, pour connaître le mécanisme de l'action de la lumière, de savoir comment l'image latente est détruite que de savoir comment elle se forme ; et pour connaître la « vie » de la matière sensible dans le rayonnement dont elle subit l'action, il est insuffisant d'en étudier les premiers instants, il faut l'envisager sur toute son étendue.

C'est en obéissant à ces préoccupations que nous avons pris pour point de départ l'inversion et la solarisation photographiques.

Puis, nous avons essayé de faire entrer dans le cadre de nos prévisions et de nos explications, le plus grand nombre possible de phénomènes connus, recti-

fiant ou complétant quand il était nécessaire, nos hypothèses primitives.

Nous avons contrôlé, vérifié, et mesuré certains de ces phénomènes ; nous nous sommes contenté d'indiquer et d'interpréter les autres. Nous souhaitons que les questions que nous avons soulevées intéressent d'autres chercheurs, et soient poussées plus à fond par eux.

*
* *

Une autre de nos préoccupations essentielles a été de simplifier et systématiser le plus possible les conditions d'expérience. En fait, chacune de nos expériences prise isolément, est l'étude d'une réaction chimique dans laquelle la lumière et le bromure d'argent sont les deux « corps » réagissants principaux : nous nous sommes astreints à limiter le plus possible le nombre des autres réactifs introduits dans l'opération.

Il y a un constituant dont nous n'avons malheureusement pas pu nous affranchir : c'est la gélatine, corps complexe, dont la nature et le rôle sont encore fort mystérieux. Nous n'avons pas cru possible de revenir au Daguerreotype, qui nous aurait privé du bénéfice de l'emploi de nombreux procédés de traitement, propres à la plaque photographique, et surtout des méthodes sensibles de mesure des densités photographiques.

Une découverte récente ouvre le champ à de nou-

velles recherches permettant de bénéficier de tous les avantages. C'est la réalisation, par le Dr OLLENDORFF, de plaques au bromure d'argent totalement exemptes de colloïdes (1) et possédant cependant les qualités pratiques des plaques au gélatino-bromure.

Nous croyons qu'il serait du plus vif intérêt de reprendre toutes nos expériences avec de telles plaques. Ou bien les résultats seraient les mêmes et ils confirmeraient que toutes nos expériences dégagent bien des propriétés du bromure d'argent, auxquelles la gélatine est totalement étrangère : ou bien il apparaîtrait des différences, qui permettraient, soit de rectifier la théorie, soit de dégager sur certains points le rôle de la gélatine.

Dans un cas comme dans l'autre, le travail aurait été fructueux. Nous avons moins l'ambition d'avoir établi des résultats définitifs et indiscutables que l'espoir d'avoir contribué dans une modeste part à éclairer le « mystère de l'image latente ».

*
* * *

Ce travail a été réalisé, de 1924 à 1938 au laboratoire de chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, sous la haute direction de M. Jean PERRIN.

J'adresse à mon Maître l'expression de mon entière et affectueuse gratitude pour la confiance qu'il a bien voulu me témoigner en me chargeant de l'étude

(1) Rapport présenté au Xe Congrès international de photographie, Paris, 1935.

de cette question, et pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu apporter à mon travail.

Je remercie aussi tout spécialement mon camarade Francis PERRIN qui a suivi et guidé mes recherches, tous mes camarades de laboratoire, dont les amicales conversations m'ont été du plus grand profit, et en particulier M. Pierre GIRARD dont j'ai eu la bonne fortune de partager la salle de travail pendant plusieurs années.

J'exprime enfin toute ma reconnaissance à M. Louis LUMIÈRE, qui a bien voulu m'honorer à plusieurs reprises de ses excellents conseils, à M. le Professeur FABRY et à mon ami Daniel CHALONGE, qui ont bien voulu mettre à ma disposition de précieux instruments de mesure, ainsi qu'à M. L. P. CLERC dont j'ai souvent mis à contribution la très obligeante érudition sur tout ce qui touche à la photographie.

Henri BELLIOU.

RÉSUMÉ

1. L'inversion et la solarisation photographiques sont des phénomènes dans lesquels l'action des radiations sur la plaque sensible se traduit par une diminution du noircissement.

Il y a lieu de distinguer le renversement des images résultant d'une surexposition considérable ou solarisation et celui qui est provoqué par les radiations rouges et infrarouges sur un voile préalable, ou inversion proprement dite.

La solarisation n'est pas une régénération de la substance sensible ; elle est accompagnée de noircissement direct. Le maximum de solarisation correspond à une longueur d'onde un peu plus courte que le maximum d'impression. L'inversion est une régénération partielle de la sensibilité de la plaque ; elle n'est pas accompagnée de noircissement direct. La limite d'inversion ne dépend que de la densité du voile préalable, et la longueur d'onde limite inférieure est d'autant plus grande que ce voile est plus faible.

Les radiations rouges et infrarouges qui inversent une plaque préalablement voilée, impressionnent une

plaque préalablement solarisée, ou une plaque vierge, pourvu que le temps de pose soit suffisant. Une longueur d'onde de cette partie du spectre peut donner une impression qui sera abaissée par une longueur d'onde supérieure ; elle inversera l'impression due à une longueur d'onde inférieure.

L'action prolongée d'une élévation de température donne des résultats comparables à celle des radiations rouges et infrarouges.

2. La théorie des phénomènes photochimiques proposée par M. Jean PERRIN fournit une explication de l'impression et de l'inversion photographiques, qui peut être étendue à la solarisation.

Ce dernier phénomène traduirait le fait qu'à partir d'un certain moment, la lumière détruit plus de centres de développement qu'elle n'en crée. Il en résulte, en outre, qu'il existe à chaque instant dans la plaque impressionnée, deux images : l'image latente proprement dite, constituée par des molécules qui ont été activées et le sont restées, et une image argentine, résultant de la réduction des molécules qui ont été, d'abord activées, puis solarisées.

3. L'application de cette théorie à divers phénomènes photographiques a permis de prévoir certaines propriétés, dont la vérification a été entreprise.

A. Si on remplace le développement chimique de la plaque étudiée par un développement physique après fixage, et, pour ce dernier, un fixateur par un autre

moins réducteur, la part de l'image totale due à l'image latente devient de moins en moins importante.

Par suite, les renversements d'images dus à la solarisation disparaissent et le spectre rouge et infra-rouge diminue de longueur du côté des grandes longueurs d'onde.

B. La destruction préalable, légère ou poussée, de l'image latente par des bains oxydants appropriés, donne après développement chimique sur des plaques solarisées ou inversées, les mêmes aspects que ceux que donne sa réduction plus ou moins complète. Les oxydants destructeurs et les réducteurs révélateurs sont des réactifs similaires, mais de signes contraires, de l'image latente.

Ces expériences fournissent en outre un moyen de dissocier l'une de l'autre les deux images, latente et argentique.

C. Il est possible de supposer que pendant l'inversion, la plaque photographique restitue la lumière emmagasinée par elle pendant l'impression, c'est-à-dire qu'elle soit phosphorescente. Les expériences entreprises n'ont pas réussi à vérifier cette propriété d'une manière probante.

Au cours de cette partie des recherches, une étude a été faite de l'action des lumières extrêmement faibles sur la plaque photographique.

4. Un raisonnement analogue à celui que l'on fait dans l'étude des transformations radioactives permet

de représenter mathématiquement l'évolution d'une plaque photographique impressionnée, puis solarisée.

Le nombre N de molécules restant activées au bout d'un temps t d'exposition dans des conditions déterminées est donné par la formule :

$$N = n_0 \frac{k}{k - k'} (e^{-k't} - e^{-kt})$$

Les valeurs des vies moyennes dans ces conditions, de la molécule ordinaire devenant activée $\left(\frac{1}{k}\right)$ et de la molécule activée devenant solarisée $\left(\frac{1}{k'}\right)$ peuvent être calculées en confrontant la courbe théorique avec la courbe expérimentale de noircissement d'une plaque à émulsion diluée.

5 Un certain nombre d'autres propriétés des plaques photographiques sont susceptibles d'interprétation à partir de la théorie générale exposée précédemment ; tels sont : l'action des révélateurs, affaiblisseurs et destructeurs de l'image latente, et le rôle des sensibilisateurs chromatiques.

Enfin, il est possible de formuler une hypothèse sur la *nature* de l'image latente compatible avec les processus de sa formation et de sa destruction.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES TRAVAUX DE POHL
SUR LA COLORATION DES SELS IRRADIÉS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 Janvier 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

Imprimé par R. BUSSIÈRE
à Saint-Amand (Cher), France. — 24-5-1939.
